

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-26939

(P2003-26939A)

(43)公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 L 101/00
C 0 8 J 5/18
5/24
C 0 8 K 3/34
5/00

識別記号

F I
C 0 8 L 101/00
C 0 8 J 5/18
5/24
C 0 8 K 3/34
5/00

テマコード^{*}(参考)
4 F 0 7 1
4 F 0 7 2
4 J 0 0 2
5 G 3 3 3

審査請求 未請求 請求項の数20 O.L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-375337(P2001-375337)
(22)出願日 平成13年12月10日 (2001.12.10)
(31)優先権主張番号 特願2000-374799(P2000-374799)
(32)優先日 平成12年12月8日 (2000.12.8)
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(31)優先権主張番号 特願2001-96652(P2001-96652)
(32)優先日 平成13年3月29日 (2001.3.29)
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(31)優先権主張番号 特願2001-141887(P2001-141887)
(32)優先日 平成13年5月11日 (2001.5.11)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(72)発明者 米澤 光治
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内
(72)発明者 柴山 晃一
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内
(74)代理人 100086586
弁理士 安富 康男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 絶縁基板用材料、プリント基板、積層板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、ポリイミドフィルム、TAB用フィルム及びプリプレグ

(57)【要約】

【課題】 力学的物性、寸法安定性、耐熱性、難燃性等に優れ、特に燃焼時の形状保持効果によって優れた難燃効果を発現することができる絶縁基板用材料、プリント基板、積層板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、ポリイミドフィルム、TAB用フィルム及びプリプレグを提供する。

【解決手段】 絶縁基板に用いる材料であって、熱可塑性樹脂、又は、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂との混合物100重量部、及び、層状珪酸塩0.1~100重量部を含有する絶縁基板用材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁基板に用いる材料であって、熱可塑性樹脂、又は、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂との混合物100重量部、及び、層状珪酸塩0.1～100重量部を含有することを特徴とする絶縁基板用材料。

【請求項2】 热可塑性樹脂は、ポリフェニレンエーテル系樹脂、官能基が変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂又は官能基が変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン系樹脂との混合物、脂環式炭化水素系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルサルファン樹脂、ポリアミドイミド樹脂及びポリエステルイミド樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の絶縁基板用材料。

【請求項3】 絶縁基板に用いる材料であって、フェノール樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アリル樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、ケイ素樹脂及びベンゾオキサン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の熱硬化性樹脂100重量部、及び、層状珪酸塩0.1～100重量部を含有することを特徴とする絶縁基板用材料。

【請求項4】 実質的にハロゲン系組成物を含有しない難燃剤0.1～100重量部を含有してなることを特徴とする請求項1、2又は3記載の絶縁基板用材料。

【請求項5】 絶縁基板に用いる材料であって、エポキシ系樹脂100重量部に対して、層状珪酸塩0.1～100重量部及び実質的にハロゲン系組成物を含有しない難燃剤0.1～100重量部を含有してなることを特徴とする絶縁基板用材料。

【請求項6】 少なくとも一種以上の熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂からなる樹脂100重量部及び層状珪酸塩1～500重量部を含有する樹脂組成物(A)と、前記樹脂組成物(A)と同一の、又は、異なる組成であって、少なくとも一種以上の熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂を含有する樹脂組成物(B)とを混合してなることを特徴とする絶縁基板材料。

【請求項7】 樹脂組成物(A)は、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂及びポリエステル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含有し、かつ、樹脂組成物(B)はエポキシ系樹脂を含有することを特徴とする請求項6記載の絶縁基板用材料。

【請求項8】 難燃剤は、金属水酸化物であることを特徴とする請求項4又は5記載の絶縁基板用材料。

【請求項9】 難燃剤は、メラミン誘導体であることを特徴とする請求項4又は5記載の絶縁基板用材料。

【請求項10】 層状珪酸塩は、モンモリロナイト、膨潤性マイカ、及び、ヘクトライトからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1、

2、3、4、5、6、7、8又は9記載の絶縁基板用材料。

【請求項11】 層状珪酸塩は、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオンを含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10記載の絶縁基板用材料。

【請求項12】 層状珪酸塩は、広角X線回折測定法により測定した(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部が5層以下に分散していることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10又は11記載の絶縁基板用材料。

【請求項13】 ASTM E 1354に準拠した燃焼試験において、50kW/m²の輻射加熱条件下で30分間加熱することにより燃焼させた燃焼残渣を速度0.1cm/sで圧縮した際の降伏点応力が4.9kPa以上であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11又は12記載の絶縁基板用材料。

【請求項14】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13記載の絶縁基板用材料を用いてなることを特徴とする積層板。

【請求項15】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13記載の絶縁基板用材料を用いてなることを特徴とするプリント基板。

【請求項16】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13記載の絶縁基板用材料を用いてなることを特徴とする樹脂付き銅箔。

【請求項17】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13記載の絶縁基板用材料を用いてなることを特徴とする銅張積層板。

【請求項18】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13記載の絶縁基板用材料を用いてなることを特徴とするポリイミドフィルム。

【請求項19】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13記載の絶縁基板用材料を用いてなることを特徴とするTAB用フィルム。

【請求項20】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13記載の絶縁基板用材料を用いてなることを特徴とするプリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、力学的物性、寸法安定性、耐熱性、難燃性等に優れ、特に燃焼時の形状保持効果によって優れた難燃効果を発現する絶縁基板用材料、プリント基板、積層板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、ポリイミドフィルム、TAB用フィルム及びプリプレグに関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、電子機器に用いられる多層プリント基板は、複数層の絶縁基板により構成されており、

この層間絶縁基板としては、熱硬化性樹脂をガラスクロスに含浸させた熱硬化性樹脂プリプレグや、熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂からなるフィルムが用いられている。

【0003】近年、多層プリント基板の高密度化、薄型化に伴い、層間を極めて薄くすることが望まれており、薄型のガラスクロスを用いたり、全くガラスクロスを用いない層間絶縁基板が必要とされている。そのような層間絶縁基板としては、例えば、ゴム（エラストマー）類、アクリル系樹脂等で変性した熱硬化性樹脂材料、無機充填剤を大量に配合した熱可塑性樹脂材料等からなるものが知られている。

【0004】例えば、特開2000-183539号公報には、「二官能エポキシ樹脂と二官能フェノール類を重合させて得た平均分子量が5万以上の高分子量エポキシ重合体、多官能エポキシ樹脂、硬化剤及び架橋剤を主成分とするワニスに、平均粒径が0.8~5μmの非繊維状の無機充填剤を配合し、支持体の片面又は両面に塗布して得られたエポキシ接着フィルムを絶縁層として使用する多層絶縁基板の製造方法」が開示されている。

【0005】しかし、上記製造方法による多層絶縁基板では、機械的強度等の力学的物性の向上に必要な無機充填剤と高分子量エポキシ重合体や多官能エポキシ樹脂との界面面積が限られているため、多量の無機充填剤を配合する必要があり、層間を薄くすることは困難であったり、加工時に工程の増加等の不具合が生じるという問題点があった。

【0006】また、薄型のガラスクロスを用いたり、又は、全くガラスクロスを用いない層間絶縁基板には、耐熱性や寸法安定性等が不充分であるという問題点や、脆く割れ易いために、製造工程中に折れる等の不具合が生じることが多い等の問題点があった。

【0007】一方、工業用途に用いられる高分子材料は、近年、廃プラスチックの処理や環境ホルモンの問題から、環境に優しい材料であることが求められており、環境適応型材料への転換が望まれている。具体的には、例えば、燃焼時のダイオキシン発生等の問題に対処するために、含ハロゲン型難燃剤からノンハロゲン型難燃剤への転換が検討されている。また、含ハロゲン型難燃剤は、難燃化の効果が高く、成形性の低下や成形品の力学的物性の低下等も比較的少ないが、これを使用した場合、成形加工時や燃焼時に多量のハロゲン系ガスを発生する恐れがあり、発生したハロゲン系ガスにより機器が腐食したり、人体への好ましくない影響があるため、安全性の面からも含ハロゲン型難燃剤を使用しない、いわゆるノンハロゲン難燃化処理技術や処理方法の確立が強く望まれている。

【0008】このため、近年、絶縁基板用材料に関する、環境適応型材料への転換のために、ノンハロゲン型難燃剤を使用した材料の開発がなされている。しかし、

ノンハロゲン型難燃剤の場合、必要な難燃性を発現させるためには大量の難燃剤を配合する必要があるため、耐熱性や寸法安定性等の点で、含ハロゲン型難燃剤を使用した従来の絶縁基板用材料に及ばないという問題点があった。

【0009】即ち、これらの絶縁基板用材料の問題点は、例えば、薄型の絶縁基板とすると、耐熱性、寸法安定性及び力学的物性の維持が困難であるということや、ノンハロゲン型難燃剤により必要な難燃性を発現させるためには、大量の難燃剤を配合しなくてはならないため、製造工程中等で必要とされる力学的物性や耐熱性等が得にくいということ等である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑み、力学的物性、寸法安定性、耐熱性、難燃性等に優れ、特に燃焼時の形状保持効果によって優れた難燃効果を発現する絶縁基板用材料、プリント基板、積層板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、ポリイミドフィルム、TAB用フィルム及びプリプレグを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明1は、絶縁基板に用いる材料であって、熱可塑性樹脂、又は、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂との混合物100重量部、及び、層状珪酸塩0.1~100重量部を含有する絶縁基板用材料である。

【0012】本発明2は、絶縁基板に用いる材料であって、フェノール樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アリル樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、ケイ素樹脂及びベンゾオキサジン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の熱硬化性樹脂100重量部、及び、層状珪酸塩0.1~100重量部を含有する絶縁基板用材料である。

【0013】本発明3は、絶縁基板に用いる材料であって、エポキシ系樹脂100重量部に対して、層状珪酸塩0.1~100重量部及び実質的にハロゲン系組成物を含有しない難燃剤0.1~100重量部が配合されてなる絶縁基板用材料である。以下に本発明を詳述する。

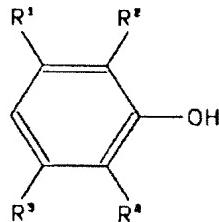
【0014】本発明の絶縁基板用材料は、熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂からなるものである。上記熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂；ポリフェニレンエーテル系樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン系樹脂等のポリフェニレンエーテル系樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂と相溶し得る熱可塑性樹脂との混合物；脂環式炭化水素系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエス

テルイミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（P E E K）系樹脂、ポリエーテルサルファン樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂等が挙げられる。なかでもポリフェニレンエーテル系樹脂、官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂とボリスチレン系樹脂との混合物、脂環式炭化水素系樹脂及び熱可塑性ポリイミド系樹脂等が好適に用いられる。これらの熱可塑性樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル」とは、「アクリル」又は「メタクリル」を意味する。

【0015】上記ポリフェニレンエーテル系樹脂とは、下記一般式（1）で表される繰り返し単位からなるポリフェニレンエーテル単独重合体又はポリフェニレンエーテル共重合体である。

【0016】

【化1】



(1)

【0017】式中、R¹、R²、R³ 及びR⁴ は、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はアルコキシル基を表す。これらのアルキル基、アラルキル基、アリール基及びアルコキシル基は、それぞれ官能基で置換されていても良い。

【0018】上記ポリフェニレンエーテル単独重合体としては特に限定されず、例えば、ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン）エーテル、ポリ（2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-エチル-6-n-ブロビル-1, 4-フェニレン）エーテル、ポリ（2, 6-ジ-n-ブロビル-1, 4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-エチル-6-n-ブロビル-1, 4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレン）エーテル等が挙げられる。

【0019】上記ポリフェニレンエーテル共重合体としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエーテル繰り返し単位中に2, 3, 6-トリメチルフェノール等のアルキル三置換フェノール等を一部含有する共重合体や、これらのポリフェニレンエーテル共重合体に更

にスチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマーの1種類又は2種類以上がグラフト共重合された共重合体等が挙げられる。これらのポリフェニレンエーテル系樹脂は、それぞれ単独で用いられても良いし、組成や成分又は分子量等の異なるものが2種類以上併用されても良い。

【0020】上記官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエーテル系樹脂が無水マレイン酸基、グリジル基、アミノ基、アリル基等の官能基の1種類又は2種類以上で変性されたもの等が挙げられる。これらの官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0021】熱可塑性樹脂として上記官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂を用いると、絶縁基板用材料は架橋反応を起こすことが可能となり、力学的物性、耐熱性、寸法安定性等をより向上させることができる。

【0022】上記ポリフェニレンエーテル系樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂とボリスチレン系樹脂との混合物としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエーテル系樹脂又は上記官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂と、スチレン単独重合体；スチレンとα-メチルスチレン、エチルスチレン、t-ブチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマーの1種類又は2種類以上との共重合体；スチレン系エラストマー等のボリスチレン系樹脂との混合物等が挙げられる。上記ボリスチレン系樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。これらのポリフェニレンエーテル系樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル系樹脂とボリスチレン系樹脂との混合物は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0023】上記脂環式炭化水素系樹脂としては、高分子鎖中に環状の炭化水素基を有する炭化水素系樹脂であれば特に限定されず、例えば、環状オレフィンの単独重合体又は共重合体等が挙げられる。これらの脂環式炭化水素系樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0024】上記環状オレフィンとはノルボルネン系モノマーのことであり、例えば、ノルボルネン、メタノオクタヒドロナフタレン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、ジメタノドデカヒドロアントラセン、ジメタノデカヒドロアントラセン、トリメタノドデカヒドロアントラセン、ジシクロペンタジエン、2, 3-ジヒドロシクロペンタジエン、メタノオクタヒドロベンゾインデン、ジメタノオクタヒドロベンゾインデン、メタノデカヒドロベンゾインデン、ジメタノデカヒドロベンゾインデン、メタノオクタヒドロフルオレン、ジメタノオクタヒドロ

フルオレン等やこれらの置換体等が挙げられる。これらの環状オレフィンは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0025】上記ノルボルネン等の置換体における置換基としては特に限定されず、例えば、アルキル基、アルキリデン基、アリール基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ピリジル基、ハロゲン原子等の公知の炭化水素基や極性基が挙げられる。これらの置換基は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0026】上記ノルボルネン等の置換体としては特に限定されず、例えば、5-メチル-2-ノルボルネン、5, 5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン等が挙げられる。これらのノルボルネン等の置換体は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0027】上記脂環式炭化水素系樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ジェイエスアール（JSR）社製の商品名「アートン」シリーズや日本ゼオン社製の商品名「ゼオノア」シリーズ等が挙げられる。

【0028】上記熱可塑性ポリイミド系樹脂としては特に限定されず、例えば、分子主鎖中にイミド結合とエーテル結合とを有するポリエーテルイミド樹脂、分子主鎖中にイミド結合とアミド結合とを有するポリアミドイミド樹脂、分子主鎖中にイミド結合とエステル結合とを有するポリエステルイミド樹脂等が挙げられる。これらの熱可塑性ポリイミド系樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0029】上記ポリエーテルエーテルケトン樹脂としては特に限定されず、例えば、ジハロゲノベンゾフェノンとヒドロキノンとを重縮合して得られるもの等が挙げられる。

【0030】上記熱硬化性樹脂とは、樹脂原料が常温で液状、半固形状、固形状等の比較的低分子量物質からなり常温下又は加熱下では流動性を示すが、硬化剤や触媒又は熱の作用によって硬化反応や架橋反応等の化学反応を起こし、分子量の増大と共に網目状の三次元構造を形成して、不溶不融性となる樹脂である。

【0031】上記熱硬化性樹脂としては特に限定されず、例えば、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、フラン系樹脂、ユリア系樹脂、メラミン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アニリン系樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、熱硬化性ポリイミド系樹脂、アリル樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂等が挙げられる。なかでもエポキシ系樹

脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アリル樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂が好適に用いられる。これらの熱硬化性樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0032】上記エポキシ樹脂とは、少なくとも1個のオキシラン環（エポキシ基）を有する有機化合物をいう。上記エポキシ樹脂中のエポキシ基の数は、1分子当たり1個以上であることが好ましく、1分子当たり2個以上であることがより好ましい。ここで、1分子当たりのエポキシ基の数は、エポキシ樹脂中のエポキシ基の総数をエポキシ樹脂中の分子の総数で除算して求められる。

【0033】上記エポキシ樹脂としては特に限定されず従来公知の各種エポキシ樹脂を用いることができ、例えば、以下に示したエポキシ樹脂（1）～エポキシ樹脂（11）等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。エポキシ樹脂（1）は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；トリスフェノールメタントリグリジルエーテル等の芳香族エポキシ樹脂及びこれらの水添化物や臭素化物である。

【0034】エポキシ樹脂（2）は、3, 4-エポキシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-2-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシル）アジペート、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-1メタジオキサン、ビス（2, 3-エポキシシクロヘキシル）エーテル等の脂環族エポキシ樹脂である。かかるエポキシ樹脂（2）のうち市販されているものとしては、例えば、商品名「EHP-E-3150」（軟化温度71℃、ダイセル化学工業社製）が挙げられる。

【0035】エポキシ樹脂（3）は、1, 4-ブタンジオールのジグリジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールのジグリジルエーテル、グリセリンのトリグリジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリジルエーテル、炭素数が2～9個（好ましくは2～4個）のアルキレン基を含むポリオキシアルキレングリコールやポリ

テトラメチレンエーテルグリコール等を含む長鎖ポリオールのポリグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ樹脂である。

【0036】エポキシ樹脂(4)は、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジル-p-オキシ安息香酸、サリチル酸のグリシジルエーテルーグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂及びこれらの水添化物である。

【0037】エポキシ樹脂(5)は、トリグリシジルイソシアヌレート、環状アルキレン尿素のN,N'-ジグリシジル誘導体、p-アミノフェノールのN,N,O-トリグリシジル誘導体、m-アミノフェノールのN,N,O-トリグリシジル誘導体等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂及びこれらの水添化物である。

【0038】エポキシ樹脂(6)は、グリシル(メタ)アクリレートと、エチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸エステル等のラジカル重合性モノマーとの共重合体である。

【0039】エポキシ樹脂(7)は、エポキシ化ポリブタジエン等の共役ジエン化合物を主体とする重合体又はその部分水添物の重合体の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したものである。

【0040】エポキシ樹脂(8)は、エポキシ化SBS等のような、「ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック」と「共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック又はその部分水添物の重合体ブロック」とを同一分子内にもつブロック共重合体の、共役ジエン化合物の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したものである。

【0041】エポキシ樹脂(9)は、1分子当たり1個以上、好ましくは2個以上のエポキシ基を有するポリエステル樹脂である。

【0042】エポキシ樹脂(10)は、上記各種エポキシ樹脂の構造中にウレタン結合やポリカプロラクトン結合を導入した、ウレタン変成エポキシ樹脂やポリカプロラクトン変成エポキシ樹脂である。

【0043】エポキシ樹脂(11)は、上記各種エポキシ樹脂にNBR、CTBN、ポリブタジエン、アクリルゴム等のゴム成分を含有させたゴム変成エポキシ樹脂である。

【0044】上記エポキシ樹脂に用いる硬化剤としては特に限定されず、従来公知の各種エポキシ樹脂用の硬化剤を用いることができ、例えば、アミン化合物、アミン化合物から合成されるポリアミノアミド化合物等の化合物、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、ヒドラジド化合物、ジシアニアミド及びその誘導体、メラミン化合物、酸無水物、フェノール化合物、熱潜在性カチオン重合触媒、光潜在性カチオン重合開始剤等が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いられても良いし、2

種類以上が併用されても良い。

【0045】上記アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等の鎖状脂肪族アミン及びその誘導体；メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルビペラジン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等の環状脂肪族アミン及びその誘導体；m-キシレンジアミン、 α -(m/pアミノフェニル)エチルアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルfonyl、 α , α -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族アミン及びその誘導体等が挙げられる。

【0046】上記アミン化合物から合成されるポリアミノアミド化合物等の化合物としては、例えば、上記の各種アミン化合物と、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカ二酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジヒドロイソフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等のカルボン酸化合物とから合成されるポリアミノアミド化合物及びその誘導体；上記の各種アミン化合物と、ジアミノジフェニルメタンビスマレイミド等のマレイミド化合物とから合成されるポリアミノイミド化合物及びその誘導体；上記の各種アミン化合物とケトン化合物とから合成されるケチミン化合物及びその誘導体；上記の各種アミン化合物と、エポキシ化合物、尿素、チオ尿素、アルデヒド化合物、フェノール化合物、アクリル系化合物等の化合物とから合成されるポリアミノ化合物及びその誘導体等が挙げられる。

【0047】上記3級アミン化合物としては、例えば、N,N-ジメチルビペラジン、ビリジン、ピコリン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビスシクロ(5,4,0)ウンデセン-1及びその誘導体等が挙げられる。

【0048】上記イミダゾール化合物としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール及びその誘導体等が挙げられる。

【0049】上記ヒドラジド化合物としては、例えば、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン、7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボヒドラジド、エイコサン二酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド及びその誘導体等が挙げられる。上記メラミン化合物としては、例えば、2,

11

4-ジアミノ-6-ビニル-1, 3, 5-トリアジン及びその誘導体等が挙げられる。

【0050】上記酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物、クロレンド酸無水物及びその誘導体等が挙げられる。

【0051】上記フェノール化合物としては、例えば、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック、p-クレゾールノボラック、t-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール及びその誘導体等が挙げられる。

【0052】上記熱潜在性カチオン重合触媒としては、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとした、ベンジルスルホニウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ベンジルビリジニウム塩、ベンジルホスホニウム塩等のイオン性熱潜在性カチオン重合触媒；N-ベンジルフタルイミド、芳香族スルホン酸エステル等の非イオン性熱潜在性カチオン重合触媒が挙げられる。

【0053】上記光潜在性カチオン重合開始剤としては、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとした、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩類、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体、アリルシラノール-アルミニウム錯体等の有機金属錯体類等のイオン性光潜在性カチオン重合開始剤；ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドスホナート等の非イオン性光潜在性カチオン重合開始剤が挙げられる。

【0054】上記熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエーテル系樹脂をグリシジル基、イソシアネート基、アミノ基等の熱硬化性を有する官能基で変性して得られる樹脂等が挙げられる。これらの熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0055】上記熱硬化性ポリイミド系樹脂とは、分子主鎖中にイミド結合を有する樹脂であり、その具体例と

12

しては特に限定されず、例えば、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸との縮合重合体、芳香族ジアミンとビスマレイミドとの付加重合体であるビスマレイミド樹脂、アミノ安息香酸ヒドログリドとビスマレイミドとの付加重合体であるポリアミノビスマレイミド樹脂、ジシアネート化合物とビスマレイミド樹脂とからなるビスマレイミドトリアジン樹脂等が挙げられる。なかでもビスマレイミドトリアジン樹脂が好適に用いられる。これらの熱硬化性ポリイミド系樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0056】上記ユリア樹脂としては、尿素とホルムアルデヒドとの付加縮合反応で得られる熱硬化性樹脂であれば特に限定されない。上記ユリア樹脂の硬化反応に用いられる硬化剤としては特に限定されず、例えば、無機酸、有機酸、酸性硫酸ナトリウムのような酸性塩からなる顕在性硬化剤；カルボン酸エステル、酸無水物、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム等の塩類のような潜在性硬化剤が挙げられる。なかでも、貯蔵寿命等から潜在性硬化剤が好適である。

【0057】上記アリル樹脂としては、ジアリルフタレートモノマーの重合及び硬化反応によって得られるものであれば特に限定されない。上記ジアリルフタレートモノマーとしては、例えば、オルソ体、イソ体、テレ体が挙げられる。また、硬化時の硬化触媒としては、例えば、t-ブチルパーセンゾエートとジ-t-ブチルパーオキシドが併用される。

【0058】上記ケイ素樹脂は、分子鎖中にケイ素-ケイ素結合、ケイ素-炭素結合、シロキサン結合、ケイ素-窒素結合を含むものであり、例えば、ポリシロキサン、ポリカルボシラン、ポリシリザンが挙げられる。

【0059】上記ベンゾオキサジン樹脂は、ベンゾオキサジンモノマーのオキサジン環の開環重合によって得られるものである。上記ベンゾオキサジンモノマーとしては特に限定されず、例えば、オキサジン環の窒素にフェニル基、メチル基、シクロヘキシル基等の官能基が結合したもの等が挙げられる。

【0060】上記熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂には、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、樹脂の特性を改質するために、熱可塑性エラストマー類、架橋ゴム、オリゴマー類等が配合されても良い。また、これらはそれぞれ単独で用いられても良いし、併用して用いられても良い。

【0061】上記熱可塑性エラストマー類としては特に限定されず、例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエスチル系エラストマー等が挙げられる。これらの熱可塑性エラストマー類は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0062】上記架橋ゴムとしては特に限定されず、例えば、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、1, 2-ポリ

13

ブタジエン、スチレンーブタジエンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレンープロピレンゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。樹脂との相容性を高めるために、これらの架橋ゴムを官能基変性したものを用いることが好ましい。これらの架橋ゴム類は単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0063】上記オリゴマー類としては特に限定されず、例えば、無水マレイン酸変性ポリエチレンオリゴマー等が挙げられる。これらのオリゴマー類は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0064】更に、上記熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂には、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、物性を均一化する補助手段として結晶を微細化するための結晶核となり得る造核剤や、酸化防止剤（老化防止剤）、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃剤、帶電防止剤、防曇剤等の各種添加剤の1種又は2種以上が配合されても良い。

【0065】本発明の絶縁基板用材料は、熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂、並びに、層状珪酸塩を含有するものである。上記層状珪酸塩とは、層間に交換性金属カチオンを有する珪酸塩鉱物を意味する。上記層状珪酸塩としては特に限定されず、例えば、モンモリロナイト、サボナイト、ヘクトサイト、バイデライト、スティブンサイト、ノントロナイト等のスマクタイト系粘土鉱物や、バーミキュライト、ハロイサイト、膨潤性マイカ等が挙げられる。なかでもモンモリロナイト及び／又は膨潤性マイカ及び／又はヘクトサイトが好適に用いられる。上記層状珪酸塩は、天然物であっても良いし、合成分物であっても良い。又、これらの層状珪酸塩は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0066】上記層状珪酸塩としては、下記式(2)で定義される形状異方性効果の大きいスマクタイト系粘土鉱物や膨潤性マイカを用いることにより、本発明の絶縁基板用材料はより優れた力学的物性を有するものとなる。形状異方性効果＝結晶表面(A)の面積／結晶表面(B)の面積 (2) 式中、結晶表面(A)は層表面を意味し、結晶表面(B)は層側面を意味する。

【0067】上記層状珪酸塩の形状としては特に限定されるものではないが、平均長さの好ましい下限は0.01μm、上限は3μm、厚さの好ましい下限は0.001μm、上限は1μm、アスペクト比の好ましい下限は20、上限は500であり、平均長さのより好ましい下限は0.05μm、上限は2μm、厚さのより好ましい下限は0.01μm、上限は0.5μm、アスペクト比のより好ましい下限は50、上限は200である。

【0068】上記層状珪酸塩の層間に存在する交換性金属カチオンとは、層状珪酸塩の結晶表面上に存在するナトリウムやカルシウム等の金属イオンのことであり、こ

14

れらの金属イオンは、カチオン性物質とのカチオン交換性を有するため、カチオン性を有する種々の物質を上記層状珪酸塩の結晶層間に挿入（インターフェース）することができる。

【0069】上記層状珪酸塩のカチオン交換容量は、特に限定されるものではないが、好ましい下限が50ミリ等量／100g、上限が200ミリ等量／100gである。層状珪酸塩のカチオン交換容量が50ミリ等量／100g未満であると、カチオン交換により層状珪酸塩の結晶層間にインターフェースされるカチオン性物質の量が少なくなるために、結晶層間が充分に非極性化（疎水化）されないことがあり、200ミリ等量／100gを超えると、層状珪酸塩の結晶層間の結合力が強固になりすぎて、結晶薄片が剥離し難くなることがある。

【0070】本発明において、熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂として例えばポリフェニレンエーテル系樹脂等の低極性樹脂を用いる場合には、予め層状珪酸塩の層間をカチオン性界面活性剤でカチオン交換して、疎水化しておくことにより、層状珪酸塩と低極性の熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂との親和性が高まり、層状珪酸塩を低極性の熱可塑性樹脂中及び／又は熱硬化性樹脂中により均一に分散させることができる。

【0071】上記カチオン性界面活性剤としては特に限定されず、例えば、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等が挙げられる。なかでも、層状珪酸塩の結晶層間を充分に非極性化（疎水化）し得ることから、炭素数6以上のアルキル鎖を有する4級アンモニウム塩（炭素数6以上のアルキルアンモニウム塩）が好適に用いられる。

【0072】上記4級アンモニウム塩としては特に限定されず、例えば、トリメチルアルキルアンモニウム塩、トリエチルアルキルアンモニウム塩、トリブチルアルキルアンモニウム塩、ジメチルジアルキルアンモニウム塩、ジブチルジアルキルアンモニウム塩、メチルベンジルジアルキルアンモニウム塩、ジベンジルジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルメチルアンモニウム塩、トリアルキルエチルアンモニウム塩、トリアルキルブチルアンモニウム塩、芳香環を有する4級アンモニウム塩、トリメチルフェニルアンモニウム等の芳香族アミン由来の4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール鎖を二つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を二つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール鎖を一つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を一つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩が挙げられる。この中でも特にラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステ

アリルジベンジルアンモニウム塩、N-ポリオキシエチレン-N-ラウリル-N、N-ジメチルアンモニウム塩等が好適である。これらの4級アンモニウム塩は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0073】上記4級ホスホニウム塩としては特に限定されず、例えば、ドデシルトリフェニルホスホニウム塩、メチルトリフェニルホスホニウム塩、ラウリルトリメチルホスホニウム塩、ステアリルトリメチルホスホニウム塩、トリオクチルホスホニウム塩、ジステアリジメチルホスホニウム塩、ジステアリジベンジルホスホニウム塩等が挙げられる。これらの4級ホスホニウム塩は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0074】本発明で用いられる層状珪酸塩は、上述のような化学処理によって熱可塑性樹脂中及び／又は熱硬化性樹脂中への分散性を向上させることができる。上記化学処理は、カチオン性界面活性剤によるカチオン交換法（以下、化学修飾（1）法ともいう）に限定されるものではなく、例えば、以下に示す化学修飾（2）～化学修飾（6）法の各種化学処理法によても実施することができる。これらの化学修飾法は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。なお、化学修飾（1）法を含め、以下に示す各種化学処理法によって熱可塑性樹脂中及び／又は熱硬化性樹脂中への分散性を向上させた層状珪酸塩を、以下、「有機化層状珪酸塩」ともいう。

【0075】化学修飾（2）法は、化学修飾（1）法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を、これと化学結合し得る官能基、又は、化学結合はしなくとも化学的親和性の大きい官能基を分子末端に1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0076】化学修飾（3）法は、化学修飾（1）法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を、これと化学結合し得る官能基、又は、化学結合はしなくとも化学的親和性の大きい官能基及び反応性官能基を分子末端に1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0077】化学修飾（4）法は、化学修飾（1）法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面を、アニオン性界面活性を有する化合物で化学処理する方法である。

【0078】化学修飾（5）法は、化学修飾（4）法において、アニオン性界面活性を有する化合物の分子鎖中のアニオン部位以外に反応性官能基を1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0079】化学修飾（6）法は、上記化学修飾（1）法～化学修飾（5）法のいずれかの方法で化学処理された有機化層状珪酸塩に、更に、例えば、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル系樹脂のような層状珪酸塩

と反応可能な官能基を有する樹脂を添加した組成物を用いる方法である。

【0080】上記化学修飾（2）法における、水酸基と化学結合し得る官能基、又は、化学結合はしなくとも化学的親和性の大きい官能基としては特に限定されず、例えば、アルコキシ基、グリシジル基、カルボキシル基（二塩基性酸無水物も包含する）、水酸基、イソシアネート基、アルデヒド基等の官能基や、水酸基との化学的親和性が高いその他の官能基等が挙げられる。また、上記水酸基と化学結合し得る官能基、又は、化学結合はしなくとも化学的親和性の大きい官能基を有する化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、上記に例示した官能基を有するシラン化合物、チタネート化合物、グリシジル化合物、カルボン酸類、アルコール類等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0081】上記シラン化合物としては特に限定されず、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -アミノプロビルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロビルジメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロビルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロビルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロビルジメチルエトキシシラン、 γ -アミノプロビルジメチルエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、N- β -（アミノエチル） γ -アミノプロビルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル） γ -アミノプロビルトリエトキシシラン、N- β -（アミノエチル） γ -アミノプロビルメチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロビルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロビルジメチルエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロビルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのシラン化合物は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0082】化学修飾（4）法及び化学修飾（5）法における、アニオン性界面活性を有する化合物、アニオン性界面活性を有し分子鎖中のアニオン部位以外に反応性官能基を1個以上有する化合物としては、イオン相互作用により層状珪酸塩を化学処理できるものであれば特に限定されず、例えば、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、不飽和アルコール硫酸エステル塩等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0083】上記層状珪酸塩は、広角X線回折測定法に

より測定した(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部が5層以下に分散している層状珪酸塩であることが好ましく、より好ましくは、上記平均層間距離が3nm以上、5nm以下であり、かつ、一部又は全部が5層以下に分散している層状珪酸塩である。なお、本明細書において層状珪酸塩の平均層間距離とは、層状珪酸塩の微細薄片状結晶を層とした場合の平均の層間距離を意味し、X線回折ピーク及び透過型電子顕微鏡撮影、即ち、広角X線回折測定法により算出することができる。

【0084】層状珪酸塩の平均層間距離が3nm以上であるということは、層状珪酸塩の層間が3nm以上に開裂していることを意味しており、また、層状珪酸塩の一部又は全部が5層以下に分散しているということは、層状珪酸塩の積層体の一部又は全部が分散していることを意味する。これらはいずれも層状珪酸塩の層間の相互作用が弱まっていることを意味する。

【0085】層状珪酸塩の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部が5層以下に分散していると、層状珪酸塩を熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂中に配合し分散させて得られる本発明の絶縁基板用材料は、優れた難燃性、力学的物性、耐熱性、寸法安定性等の諸性能を発現するものとなる。平均層間距離が3nm未満であると層状珪酸塩のナノメートルスケールでの分散による効果が充分に得られず、力学物性、難燃性の改善は通常の無機充填材を複合した場合と同じ範囲に留まる。平均層間距離のより好ましい下限は3nm、上限は5nmである。平均層間距離が5nmを超えると、層状珪酸塩の結晶薄片が層毎に分離し、層状珪酸塩の相互作用が無視できるほど弱まるので、燃焼時の被膜形成速度が遅くなり、難燃性の向上が充分に得られないことがある。

【0086】層状珪酸塩の一部又は全部が5層以下に分散しているということは、具体的には、層状珪酸塩の10%以上が5層以下に分散している状態にあることが好ましいことを意味し、より好ましくは層状珪酸塩の20%以上が5層以下に分散している状態である。なお、層状珪酸塩の分散状態は、透過型電子顕微鏡を用いて5万～10万倍で観察して、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層集合体の全層数(X)のうち5層以下で分散している積層集合体の層数(Y)を計測し下記式(3)により算出することができる。5層以下に分散している層状珪酸塩の割合(%) = (Y/X) × 100
(3)

【0087】層状珪酸塩の積層数は、5層以下に分層していることが好ましく、そのことにより、上記効果を得ることができると、より好ましくは3層以下に分層していることであり、特に好ましくは単層状に薄片化していることである。

【0088】本発明の絶縁基板用材料において、層状珪

酸塩の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、層状珪酸塩の一部又は全部が5層以下に分散している状態、即ち、熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂中に層状珪酸塩が高分散している状態であれば、熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂と層状珪酸塩との界面面積が増大し、層状珪酸塩の結晶薄片間の平均距離が小さくなる。

【0089】熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂と層状珪酸塩との界面面積が増大すると、層状珪酸塩の表面における熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂の拘束の度合いが高まり、弾性率等の力学的物性が向上する。また、層状珪酸塩の表面における熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂の拘束の度合いが高まると、溶融粘度が高まり、成形性も向上する。更に、ポリマー中では無機物に比べてガス分子の方がはるかに拡散しやすいので、熱可塑性樹脂中及び／又は熱硬化性樹脂中をガス分子が拡散する際には、無機物を迂回しながら拡散するため、ガスバリア性の発現も可能となる。

【0090】一方、層状珪酸塩の結晶薄片間の平均距離が小さくなると、燃焼時において、層状珪酸塩の結晶薄片の移動による焼結体を形成し易くなる。即ち、上記平均層間距離が3nm以上となるように層状珪酸塩の結晶薄片が分散した絶縁基板用材料は、難燃被膜となり得る焼結体を形成し易くなる。この焼結体は、燃焼時の早い段階で形成されるので、外界からの酸素の供給を遮断するのみならず、燃焼により発生する可燃性ガスをも遮断することができ、絶縁基板用材料は優れた難燃性を発現する。

【0091】本発明1の絶縁基板用材料は、上記熱可塑性樹脂、又は、上記熱可塑性樹脂と上記熱硬化性樹脂との混合物100重量部に対して、上記層状珪酸塩0.1～100重量部を含有するものである。本発明2の絶縁基板用材料は、上記熱硬化性樹脂100重量部に対して、上記層状珪酸塩0.1～100重量部を含有するものである。本発明3の絶縁基板用材料は、上記エポキシ樹脂100重量部に対して、上記層状珪酸塩0.1～100重量部を含有するものである。

【0092】熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂100重量部に対する層状珪酸塩の含有量が0.1重量部未満であると、難燃性や力学物性の改善効果が小さくなり、100重量部を超えると、絶縁基板用材料の密度(比重)が高くなり、また、機械的強度も低下することから実用性に乏しくなる。含有量の好ましい下限は1重量部、上限は50重量部である。1重量部未満であると本発明の絶縁基板用材料及を薄く成形する際に充分な難燃効果が得られないことがあり、50重量部を超えると成形性が低下することがある。含有量のより好ましい下限は5重量部、上限は20重量部である。5～20重量部であると機械物性、工程適性に問題となる領域はなく、充分な難燃効果が得られる。

【0093】熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂中に

層状珪酸塩を分散させる方法としては特に限定されず、例えば、上記有機化層状珪酸塩を用いる方法；熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂と層状珪酸塩とを常法により混合した後、発泡させる方法；分散剤を用いる方法等が挙げられる。これらの分散方法を用いることにより、熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂中に層状珪酸塩をより均一かつ微細に分散させることができる。

【0094】上記の熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂と層状珪酸塩とを常法により混合した後、発泡させる方法は、発泡剤を用いて熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂を発泡させ、その発泡エネルギーを層状珪酸塩の分散エネルギーに転換する方法である。上記発泡剤としては特に限定されず、例えば、気体状発泡剤、易揮発性液状発泡剤、加熱分解型固体状発泡剤等が挙げられる。これらの発泡剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0095】層状珪酸塩の存在下で熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂を発泡させることにより層状珪酸塩を熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂中に分散せしめる具体的な方法としては特に限定されず、例えば、熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂100重量部及び層状珪酸塩0.1～100重量部とからなる樹脂組成物に対し、気体状発泡剤を高圧下で含浸させた後、この気体状発泡剤を上記樹脂組成物内で気化させることにより、発泡体を形成せしめることによる方法；層状珪酸塩の層間に予め加熱分解型発泡剤を含有させ、その加熱分解型発泡剤を加熱により分解させて、発泡体を形成せしめることによる方法等が挙げられる。

【0096】本発明の絶縁基板用材料は、実質的にハロゲン系組成物を含有しない難燃剤を含有することが好ましい。なお、実質的にハロゲン系組成物を含有しないとは、難燃剤の製造工程上の都合等により微量のハロゲンが混入することはかまわないということを意味する。

【0097】上記難燃剤としては特に限定されず、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドーソナイト、アルミニ酸化カルシウム、2水和石こう、水酸化カルシウム等の金属水酸化物；金属酸化物；赤リンやポリリン酸アンモニウム等のリン系化合物；メラミン、メラミンシアヌレート、メラミンイソシアヌレート、リン酸メラミン及びこれらに表面処理が施されたもののようなメラミン誘導体等の窒素系化合物、フッ素樹脂、シリコーンオイル、ハイドロタルサイト等の層状複水和物；シリコーンーアクリル複合ゴム等が挙げられる。なかでも金属水酸化物及びメラミン誘導体が好適に用いられる。上記金属水酸化物のなかでも、特に水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムが好ましく、これらは各種の表面処理剤により表面処理が施されているものであってもよい。上記表面処理剤としては特に限定されず、例えば、シランカップリング剤、チタネット系カップリング剤、PVA系表面処理剤、エポキシ系表面処理剤等が

挙げられる。これらの難燃剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0098】上記難燃剤が金属水酸化物である場合、本発明1の絶縁基板用材料においては熱可塑性樹脂、又は、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂との混合物100重量部に対する好ましい含有量の下限は0.1重量部、上限は100重量部であり、本発明2の絶縁基板用材料においては熱硬化性樹脂100重量部に対する好ましい含有量の下限は0.1重量部、上限は100重量部であり、本発明3の絶縁基板用材料においてはエポキシ系樹脂100重量部に対する上記難燃剤の含有量の下限は0.1重量部、上限は100重量部である。0.1重量部未満であると、これらを含有することによる難燃化効果を充分に得られないことがあり、100重量部を超えると、絶縁基板用材料の密度（比重）が高くなりすぎて、実用性が乏しくなったり、柔軟性や伸度が極端に低下することがある。含有量のより好ましい下限は5重量部、上限は80重量部であり、含有量の更に好ましい下限は10重量部、上限は70重量部である。5重量部未満であると、絶縁基板を薄くすると充分な難燃化効果が得られないことがあり、80重量部を超えると、高温での工程中に膨れ等による不良率が高くなることがある。10～70重量部の範囲であると機械物性、電気物性、工程適性に問題となる領域がなく、充分な難燃性を発現するので好適である。

【0099】上記難燃剤がメラミン誘導体である場合、本発明1の絶縁基板用材料においては熱可塑性樹脂、又は、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂との混合物100重量部に対する好ましい含有量の下限は0.1重量部、上限は100重量部であり、本発明2の絶縁基板用材料においては熱硬化性樹脂100重量部に対する好ましい含有量の下限は0.1重量部、上限は100重量部であり、本発明3の絶縁基板用材料においてはエポキシ系樹脂100重量部に対する上記難燃剤の含有量の下限は0.1重量部、上限は100重量部である。0.1重量部未満であると、これらを含有することによる難燃化効果を充分に得られないことがあり、100重量部を超えると、柔軟性や伸度等機械物性が極端に低下することがある。含有量のより好ましい下限は5重量部、上限は70重量部であり、含有量の更に好ましい下限は10重量部、上限は50重量部である。5重量部未満であると、絶縁基板を薄くすると充分な難燃化効果が得られないことがあり、70重量部を超えると、柔軟性や伸度等機械物性が極端に低下することがある。10～70重量部の範囲であると機械物性、電気物性、工程適性に問題となる領域はなく、充分な難燃性を発現するので好適である。

【0100】本発明の絶縁基板用材料には、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、充填剤、軟化剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、防錆剤、着色剤、酸化防止剤（老化防止剤）、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸

21

収剤等の各種添加剤の1種類又は2種類以上が配合されても良い。

【0101】本発明の絶縁基板用材料の製造方法としては特に限定されず、例えば、熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂と層状珪酸塩の各所定量と、必要に応じて配合される各種添加剤の1種類又は2種類以上の各所定量とを、常温下又は加熱下で、直接配合して混練する方法（以下、直接混練法ともいう）や溶媒中で混合した後、溶媒を除去する方法がある。また、予め熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂に所定量以上の層状珪酸塩を配合して混練したマスターバッチを作製しておき、このマスターバッチと熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂の所定量の残部（残量）と必要に応じて配合される各種添加剤の1種類又は2種類以上の各所定量とを、常温下又は加熱下で混練するか、溶媒中で混合する方法（マスターバッチ法）等が挙げられる。

【0102】上記マスターバッチにおける層状珪酸塩の濃度は、特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂100重量部に対して好ましい下限が1重量部、上限が500重量部であり、より好ましい下限が5重量部、上限が300重量部である。1重量部未満であると、任意の濃度に希釈可能なマスターバッチとしての利便性が失われることがあり、500重量部を超えると、マスターバッチ自体の分散性や、特に熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂によって所定の配合量に希釈する際の層状珪酸塩の分散性が悪くなることがある。

【0103】また、上記マスターバッチ法においては、熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂に層状珪酸塩を配合した樹脂組成物（A）（マスターバッチ）と、マスターバッチを希釈して所定の層状珪酸塩濃度とする際に用いる熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂からなる樹脂組成物（B）は同一の組成であっても、異なる組成であっても構わない。上記樹脂組成物（A）としては、層状珪酸塩の分散が容易であるポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリエーテルサルファン系樹脂及びポリエスチル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含有することが好ましく、上記樹脂組成物（B）としては、安価で、かつ、電気特性、高温物性に優れるエボキシ系樹脂を含有することが好ましい。かかるマスターバッチ法により作製されてなる絶縁基板用材料もまた、本発明の1つである。

【0104】また、樹脂として熱可塑性樹脂を用いる場合には、例えば、遷移金属錯体類のような重合触媒（重合開始剤）を含有する層状珪酸塩を用いて、熱可塑性樹脂を構成するモノマーと上記層状珪酸塩とを混練し、上記モノマーを重合させることにより、熱可塑性樹脂の重合と絶縁基板用材料の製造とを同時に一括して行う方法を探っても良い。

【0105】更に、樹脂として熱硬化性樹脂を用いる場

22

合には、例えば、アミン類のような硬化剤（架橋剤）を含有する層状珪酸塩を用いて、熱硬化性樹脂を構成する樹脂原料と上記層状珪酸塩とを混練し、上記樹脂原料を硬化（架橋）させることにより、熱硬化性樹脂の硬化（架橋）と絶縁基板用材料の製造とを同時に一括して行う方法を探っても良い。

【0106】上記直接混練法やマスターバッチ法等による本発明の絶縁基板用材料の製造方法において混合物を混練する方法としては特に限定されず、例えば、押出機、2本ロール、バンパリーミキサー等の混練機を用いて混練する方法等が挙げられる。

【0107】こうして得られる本発明の絶縁基板用材料は、ASTM E 1354に準拠した燃焼試験において、50kW/m²の輻射加熱条件下で30分間加熱することにより燃焼させた燃焼残渣を速度0.1cm/sで圧縮した際の降伏点応力が4.9kPa以上であることが好ましい。4.9kPa未満であると、微小な力で燃焼残渣の崩壊が起こり易くなつて、難燃性が不充分となることがある。即ち、本発明の絶縁基板材料及び積層板の焼結体が難燃被膜としての機能を充分に発現するためには、燃焼終了時まで焼結体がその形状を保持していることが好ましい。より好ましくは15.0kPa以上である。

【0108】本発明の絶縁基板用材料は、成形して絶縁基板としたり、又は、適当な溶媒に溶解する等により含浸、塗工用のワニスとしたりするのに好適に用いられる。更に、積層板、プリント基板、多層基板のコア層やビルトアップ層、樹脂付き銅箔、銅張積層板、ポリイミドフィルム、TAB用フィルム、これらに用いられるプリプレグ等に好適に用いられるが、本発明の絶縁基板用材料の用途はこれらに限定されるものではない。

【0109】本発明の絶縁基板用材料の成形方法としては特に限定されず、例えば、押出機にて溶融混練した後、押し出し、Tダイやサーチューダイ等を用いてフィルム状に成形する方法（押出成形法）；有機溶剤等の溶媒に溶解又は分散させた後、キャスティングしてフィルム状に成形する方法（キャスティング成形法）；有機溶剤等の溶媒に溶解又は分散して得たワニス中に、ガラス等の無機材料や有機ポリマーからなるクロス状、不織布状の基材をディッピングしてフィルム状に成形する方法（ディッピング成形法）等が挙げられる。なかでも、多層基板の薄型化を図るために、押出成形法やキャスティング成形法が好適である。また、上記ディッピング成形法において用いられる基材としては特に限定されず、ガラスクロス、アラミド繊維、ポリパラフェニレンベンゾオキサゾール繊維等が挙げられる。

【0110】本発明の絶縁基板用材料は、熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂、並びに、層状珪酸塩を含有するので、優れた力学的物性や透明性を有する。また、層状珪酸塩は通常の無機充填剤のように多量に配合しなく

とも優れた力学的物性が得られることから、薄い絶縁基板とすることができる、多層プリント基板の高密度化、薄型化に対応することができる。また、本発明の絶縁基板用材料は、分子鎖の拘束によるガラス転移点温度、耐熱変形温度の上昇に基づく耐熱性の向上や熱線膨張率の低減、結晶形成の際の層状珪酸塩による造核効果に基づく寸法安定性の向上等も図られている。更に、本発明の絶縁基板用材料は、層状珪酸塩の添加により吸水、吸湿、それに伴う膨張等寸法安定性の低下を防ぐ作用を有する。

【0111】本発明の絶縁基板用材料は、燃焼時に層状珪酸塩による焼結体が形成され、燃焼残渣の形状が保持される。これにより燃焼後も形状崩壊が起こらず、延焼を防止することができる。したがって、本発明の絶縁基板用材料は、優れた難燃性を発現する。更に、金属水酸化物、メラミン誘導体等のノンハロゲン難燃剤と組み合わせることで、環境にも配慮しつつ、高い力学的物性と高い難燃性とを両立することができる。

【0112】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0113】(実施例1) 小型押出機(日本製鋼所社製、TEX30)中に、熱可塑性樹脂として変性ポリフェニレンエーテル系樹脂(旭化成工業社製、ザイロン(PKL)X9102)92.3重量部、層状珪酸塩としてジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された膨潤性フッ素マイカ(copeケミカル社製、ソマシフMAE-100)7.7重量部をフィードし、設定温度280℃で溶融混練してストランド状に押出し、押出されたストランドをペレタイザーによりペレット化することにより絶縁基板用材料を得た。次いで、得られた絶縁基板用材料のペレットを上下各280℃に温調した熱プレスでプレスし圧延して、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0114】(実施例2) 更に難燃剤として水酸化マグネシウム(協和化学工業社製、キスマ5J)20重量部を配合したこと以外は実施例1と同様にして、絶縁基板用材料のペレット、並びに、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0115】(実施例3) 热可塑性樹脂として脂環式炭化水素系樹脂(ノルボルネン系樹脂、日本ゼオン社製、ゼオノア1600R)70重量部、層状珪酸塩としてジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された膨潤性フッ素マイカ(copeケミカル社製、ソマシフMAE-100)20重量部をシクロヘキサン(和光純薬工業社製、特級)中に樹脂濃度が30重量%となるように投入し、攪拌混合して、溶解させた。この溶液中に合成シリカ(三菱マテリアル社製、エルシリ(球状品))85重量部、トリメリット酸トリアリルエ

ステル(三共社製、TRIAM705)30重量部を投入し、攪拌混合した溶液を得、更に乾燥させて溶媒を除くことにより絶縁基板用材料を得た。次いで、得られた絶縁基板用材料を上下各280℃に温調した熱プレスでプレスし圧延して、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0116】(実施例4) 小型押出機(日本製鋼所社製、TEX30)中に、熱可塑性樹脂としてポリエーテルイミド樹脂92.3重量部、層状珪酸塩としてジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された膨潤性フッ素マイカ(copeケミカル社製、ソマシフMAE-100)7.7重量部及び難燃剤として水酸化マグネシウム(協和化学工業社製、キスマ5J)20重量部をフィードし、溶融混練してストランド状に押出し、押出されたストランドをペレタイザーによりペレット化することにより絶縁基板用材料のペレットを得た。次いで、得られた絶縁基板用材料のペレットを上下各350℃に温調した熱プレスでプレスし圧延して、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0117】(実施例5) ビスフェノールF型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業社製、エピクロン830LVP)57.7重量部、BTレジン(三菱瓦斯化学社製、BT2100B)15.7重量部、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル15.7重量部、カップリング剤としてヤーグリシドキシプロピルトリメトキシラン(日本ユニカ社製、A-187)2.1重量部、硬化触媒としてアセチルアセトン鉄(日本化学産業社製)1.1重量部からなるエポキシ樹脂組成物92.3重量部、層状珪酸塩としてジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された膨潤性フッ素マイカ(copeケミカル社製、ソマシフMAE-100)7.7重量部及び難燃剤として水酸化マグネシウム(協和化学工業社製、キスマ5J)20重量部を攪拌擂塊機で1時間混練した後、脱泡して、液状の絶縁樹脂組成物を得た。次いで、得られた液状の絶縁樹脂組成物を110℃で3時間加熱した後、更に160℃で3時間加熱して硬化させることにより絶縁基板用材料を得、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0118】(実施例6~11) 小型押出機(日本製鋼所社製、TEX30)中に、固形エポキシ樹脂(油化シエルエポキシ社製、エピコート1007)90重量部、層状珪酸塩としてジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された天然モンモリロナイト(豊順洋行社製、New S-Ben D)10重量部、及び、難燃剤として水酸化マグネシウム(協和化学工業社製、キスマ5J)0.1、5、10、70、80、100重量部をフィードし、100℃で溶融混練してストランド状に押出し、押出されたストランドをペレタイザーによりペレット化した。

【0119】このペレットをメチルエチルケトンに溶解

25

し、硬化剤としてジシアジアミド（ビィ・ティ・アイ・ジャパン社製、CG-1200）を固形エポキシ分90重量部に対して3重量部、硬化触媒（四国化成社製、キュアゾール2E4HZ）を固形エポキシ分90重量部に対して3重量部この溶液に加え充分に搅拌した後、脱泡して、絶縁樹脂組成物溶液を作製した。次いで、得られた絶縁樹脂組成物溶液を铸型に入れた状態又はポリエチレンテレフタレートのシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、110℃で3時間加熱し、更に160℃で3時間加熱して硬化させ絶縁基板用材料を得、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0120】（実施例12～17）小型押出機（日本製鋼所社製、TEX30）中に、固形エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、エピコート1007）90重量部、ゴム成分としてエポキシ変性ブタジエンゴム（ナガセケムテックス社製、デナレックスR-45EPT）10重量部、難燃剤として水酸化マグネシウム（協和化学工業社製、キスマ5J）30重量部、及び、層状珪酸塩として合成マイカ（コーブケミカル社製、ME-100）0.1、1、5、20、50、100重量部をフィードし、100℃で溶融混練してストランド状に押し出し、押出されたストランドをペレタイザーによりペレット化した。

【0121】このペレットをメチルエチルケトンに溶解し、硬化剤としてジシアジアミド（ビィ・ティ・アイ・ジャパン社製、CG-1200）を固形エポキシ分90重量部に対して3重量部、硬化触媒（四国化成社製、キュアゾール2E4HZ）を固形エポキシ分90重量部に対して3重量部この溶液に加え充分に搅拌した後、脱泡して、絶縁樹脂組成物溶液を作製した。次いで、得られた絶縁樹脂組成物溶液を铸型に入れた状態又はポリエチレンテレフタレートのシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、110℃で3時間加熱し、更に160℃で3時間加熱して硬化させ絶縁基板用材料を得、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0122】（実施例18）小型押出機（日本製鋼所社製、TEX30）中に、熱可塑性樹脂としてポリフェニレンエーテル樹脂（旭化成社製、ザイロンX9102）40重量部、ゴム成分としてエポキシ変性ブタジエンゴム（ナガセケムテックス社製、デナレックスR-45EPT）10重量部、層状珪酸塩としてジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された合成マイカ（コーブケミカル社製、ソマシフMAE-100）10重量部及び難燃剤としてメラミン誘導体メラミンシアヌレート（日産化学社製）50重量部をフィードし、280℃で溶融混練してストランド状に押し出し、押出されたストランドをペレタイザーによりペレット化した。

【0123】このペレットをトルエンに溶解し、この溶液に液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ダウケミカル日本社製、D.E.R.331L）をポリフェニレン

26

エーテル樹脂40重量部に対して60重量部になるように加え、更に、硬化剤としてジシアジアミド（ビィ・ティ・アイ・ジャパン社製、CG-1200）を固形エポキシ分60重量部に対して2重量部、硬化触媒（四国化成社製、キュアゾール2E4HZ）を固形エポキシ分60重量部に対して2重量部この溶液に加え充分に搅拌した後、脱泡して、絶縁樹脂組成物溶液を作製した。次いで、得られた絶縁樹脂組成物溶液を铸型に入れた状態又はポリエチレンテレフタレートのシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、110℃で3時間加熱し、更に160℃で3時間加熱して硬化させ絶縁基板用材料を得、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0124】（実施例19）小型押出機（日本製鋼所社製、TEX30）中に、熱可塑性樹脂として6-ナイロン樹脂（東洋紡積社製、T-850）30重量部、層状珪酸塩として天然モンモリロナイト（豊順洋行社製、Bengel A）10重量部及び難燃剤として水酸化マグネシウム（協和化学工業社製、キスマ5J）40重量部をフィードし、250℃で溶融混練してストランド状に押し出し、押出されたストランドをペレタイザーによりペレット化した。

【0125】このペレットを○-クロロフェノールに溶解し、この溶液に液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ダウケミカル日本社製、D.E.R.331L）を6-ナイロン樹脂30重量部に対して70重量部になるように加え、更に、硬化剤としてジシアジアミド（ビィ・ティ・アイ・ジャパン社製、CG-1200）を固形エポキシ分70重量部に対して2.3重量部、硬化触媒（四国化成社製、キュアゾール2E4HZ）を固形エポキシ分90重量部に対して2.3重量部この溶液に加え充分に搅拌した後、脱泡して、絶縁樹脂組成物溶液を作製した。次いで、得られた絶縁樹脂組成物溶液を铸型に入れた状態又はポリエチレンテレフタレートのシート上に塗布した状態で溶媒を除去した後、110℃で3時間加熱し、更に160℃で3時間加熱して硬化させ絶縁基板用材料を得、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0126】（実施例20）小型押出機（日本製鋼所社製、TEX30）中に、熱可塑性樹脂としてポリエーテルエーテルケトン樹脂（ピクトレックス社製、450G2）90重量部、層状珪酸塩としてジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された天然モンモリロナイト（豊順洋行社製、New S-Ben D）10重量部、難燃剤としてメラミン誘導体メラミンシアヌレート（日産化学社製）10重量部をフィードし、370℃で溶融混練してストランド状に押し出し、押出されたストランドをペレタイザーによりペレット化することにより絶縁基板用材料のペレットを得た。次いで、得られた絶縁基板用材料のペレットを上下各370

℃に温調した熱プレスでプレスし圧延して、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0127】(実施例21) 热硬化性ポリイミド樹脂(I.S.T社製、SKYBOND703)90重量部に、層状珪酸塩としてジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された合成マイカ(copeケミカル社製、ソマシフMAE-100)10重量部を加え攪拌し、ワニスを得た。次いで、得られたワニスをポリエチレンテレフタレートのフィルム上に塗布して得られたシートを120℃で60時間加熱し、厚さ100μmのシートとそれを積層した厚さ2mmの板状成形体を作製した。

【0128】(比較例1) 膨潤性フッ素マイカ(copeケミカル社製、ソマシフMAE-100)7.7重量部の代わりに、平均粒子径50μmの炭酸カルシウム7.7重量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、絶縁基板用材料、並びに、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0129】(比較例2) 膨潤性フッ素マイカ(copeケミカル社製、ソマシフMAE-100)を配合しなかったこと以外は実施例2と同様にして、絶縁基板用材料、並びに、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0130】(比較例3) 膨潤性フッ素マイカ(copeケミカル社製、ソマシフMAE-100)を配合しなかったこと以外は実施例3と同様にして、絶縁基板用材料、並びに、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0131】(比較例4) 膨潤性フッ素マイカ(copeケミカル社製、ソマシフMAE-100)を配合しなかったこと以外は実施例4と同様にして、絶縁基板用材料、並びに、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0132】(比較例5) 膨潤性フッ素マイカ(copeケミカル社製、ソマシフMAE-100)を配合しなかったこと以外は実施例5と同様にして、絶縁基板用材料、並びに、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0133】(比較例6) 水酸化マグネシウムの添加量を0.05重量部とし、天然モンモリロナイトの添加量を0.05重量部としたこと以外は実施例6~11と同様にして絶縁基板用材料、並びに、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

*

5層以下に分散している層状珪酸塩の割合

【0142】(3) ピア加工性

高ピーク短パルス発振型炭酸ガスレーザー加工機(三菱電機社製、ML605GTX-5100U)を用いて、厚さ100μmの板状成形体にマイクロピアを形成させた。次いで、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、上記ピア表面を観察し、下記判定基準によりピア加工性を

*【0134】(比較例7) 水酸化マグネシウムの添加量を120重量部としたこと以外は実施例6~11と同様にして絶縁基板用材料、並びに、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0135】(比較例8) 合成マイカの添加量を0.05重量部としたこと以外は実施例12~17と同様にして絶縁基板用材料、並びに、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0136】(比較例9) 合成マイカの添加量を130重量部としたこと以外は実施例12~17と同様にして絶縁基板用材料、並びに、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0137】(比較例10) メラミン誘導体の添加量を0.05重量部とし、合成マイカの添加量を0.05重量部としたこと以外は実施例18と同様にして絶縁基板用材料、並びに、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0138】(比較例11) メラミン誘導体の添加量を120重量部としたこと以外は実施例18と同様にして絶縁基板用材料、並びに、厚さ2mm及び100μmの板状成形体を作製した。

【0139】<評価>実施例1~21、及び、比較例1~11で得られた板状成形体の性能(層状珪酸塩の平均層間距離、5層以下に分散している層状珪酸塩の割合、ピア加工性、燃焼時形状保持性、燃焼残渣の被膜強度)を以下の方法で評価した。結果は表1~表6に示した。

【0140】(1) 層状珪酸塩の平均層間距離
X線回折測定装置(リガク社製、RINT1100)を用いて、厚さ2mmの板状成形体中の層状珪酸塩の積層面の回折より得られる回折ピークの 2θ を測定し、下記式(4)のブラックの回折式により、層状珪酸塩の(001)面間隔(d)を算出し、得られたdを平均層間距離(nm)とした。

$$\lambda = 2ds \sin \theta \quad (4)$$

式中、λは1.54であり、dは層状珪酸塩の面間隔を表し、θは回折角を表す。

【0141】(2) 5層以下に分散している層状珪酸塩の割合
透過型電子顕微鏡を用いて5万~10万倍で観察して、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層集合体の全層数(X)のうち5層以下で分散している層状珪酸塩の層数(Y)を計測し、下記式(3)により5層以下に分散している層状珪酸塩の割合(%)を算出した。

$$\text{割合} (\%) = (Y/X) \times 100 \quad (3)$$

評価した。

○:炭化物の発生が少なく、ピア形状やピア開径の差が小さかった。

×:炭化物の発生が多く、ピア形状やピア開径の差が大きかった。

50 【0143】(4) 燃焼時形状保持性

ASTM E 1354「建築材料の燃焼性試験方法」に準拠して、100mm×100mmに裁断した厚さ2mmの板状成形体にコーンカロリーメーターによって50kW/m²の熱線を照射して燃焼させた。このとき燃焼前後の板状成形体の形状の変化を目視で観察し、下記判定基準により燃焼時形状保持性を評価した。

○：形状変化は微少であった。

×：形状変化が激しかった。

【0144】(5) 最大発熱速度及び燃焼残渣の被膜強度

*10

*ASTM E 1354「建築材料の燃焼性試験方法」に準拠して、100mm×100mmに裁断した厚さ2mmの板状成形体にコーンカロリーメーターによって50kW/m²の熱線を照射して燃焼させた。このときの最大発熱速度(kW/m²)を測定した。また、強度測定装置を用いて、燃焼残渣を速度0, 1cm/sで圧縮し、燃焼残渣の被膜強度(kPa)を測定した。

【0145】

【表1】

		実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5	
樹脂組成 (重量部)	樹脂	変性PPE 樹脂	92.3	変性PPE 樹脂	92.3	相溶式炭化 水素樹脂	70	ポリエーテ ルイミド樹 脂	92.3	ビスフェノールF型 エボキシ樹脂	55
	層状珪酸塩	膨潤性フッ 素マイカ	7.7	膨潤性フッ 素マイカ	7.7	膨潤性フッ 素マイカ	20	膨潤性フッ 素マイカ	7.7	BTレジン	15
	難燃剤	—	木酸化マグ ネシウム	20	—	木酸化マグ ネシウム	20	木酸化マグ ネシウム	20	ネオヘンチルグリコール ジグリシンルエーテル	15
	その他	—	—	—	合成シリカ	85	—	—	—	膨潤性フッ素 マイカ	7.7
評価	平均層間距離(nm)	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<
	5層以下に分散している 層状珪酸塩の割合(%)	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<
	ピア加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	燃焼時形状保持性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	最大発熱速度(kW/m ²)	500	350	300	300	300	300	300	300	300	300
	燃焼残さの被膜強度(kPa)	5	20	6	8	8	8	8	8	8	8

【0146】

【表2】

		実施例6		実施例7		実施例8		実施例9		実施例10		実施例11	
樹脂組成 (重量部)	樹脂	固形エボキ シ樹脂	90										
	層状珪酸塩	モンモリロ ナイト	10										
	難燃剤	水酸化マグ ネシウム	0.1	水酸化マグ ネシウム	5	水酸化マグ ネシウム	10	水酸化マグ ネシウム	70	水酸化マグ ネシウム	80	水酸化マグ ネシウム	100
	その他	硬化剤	3										
評価	平均層間距離(nm)	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<
	5層以下に分散している 層状珪酸塩の割合(%)	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<
	ピア加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	燃焼時形状保持性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	最大発熱速度(kW/m ²)	500	450	410	390	380	360	380	360	380	360	380	360
	燃焼残さの被膜強度(kPa)	7	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9

【0147】

【表3】

樹脂組成 (重量部)	実施例12		実施例13		実施例14		実施例15		実施例16		実施例17		
	樹脂		固形エポキシ樹脂	90									
	エボキシ変性 ブタジエンゴム	10	エボキシ変性 ブタジエンゴム	10	エボキシ変性 ブタジエンゴム	10	エボキシ変性 ブタジエンゴム	10	エボキシ変性 ブタジエンゴム	10	エボキシ変性 ブタジエンゴム	10	
	層状珪酸塩	合成マイカ	0.1	合成マイカ	1	合成マイカ	5	合成マイカ	20	合成マイカ	50	合成マイカ	100
	難燃剤	水酸化マグネシウム	30	水酸化マグネシウム	30								
	その他	硬化剤	3	硬化剤	3								
	触媒	3	触媒	3	触媒	3	触媒	3	触媒	3	触媒	3	
評価	平均層間距離(nm)	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	
	5層以下に分散している層状珪酸塩の割合(%)	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	
	ピア加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	燃焼時形状保持性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	最大発熱速度(kW/m ²)	500	480	450	400	380	370	370	370	370	370	370	
	燃焼残さの被膜強度(kPa)	6	7	5	7	14	23	23	23	23	23	23	

[0148]

【表4】

樹脂組成 (重量部)	実施例18			実施例19		実施例20		実施例21						
	樹脂		液状ビズ'フェノールA型 エボキシ樹脂	60	液状ビズ'フェノールA型 エボキシ樹脂	70	PEEK樹脂	90	熱硬化性ポリイミド樹脂	90				
			PPE樹脂	40	6-ナイロン樹脂	30								
			エボキシ変性 ブタジエンゴム	10										
	層状珪酸塩		合成マイカ	10	モンモリロナイト	10	モンモリロナイト	10	合成マイカ	10				
	難燃剤		メラミン誘導体	50	水酸化マグネシウム	40	メラミン誘導体	10	—	—				
	その他		硬化剤	2	硬化剤	2.3	—	—	—	—				
	触媒	2	触媒	2.3										
評価	平均層間距離(nm)	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<				
	5層以下に分散している層状珪酸塩の割合(%)	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<				
	ピア加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	燃焼時形状保持性	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	最大発熱速度(kW/m ²)	410	400	390	320	320	320	320	320	320				
	燃焼残さの被膜強度(kPa)	9	8	8	10	10	10	10	10	10				

[0149]

【表5】

樹脂組成 (重量部)	樹脂	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5	
		変性PPE 樹脂	92.3	変性PPE 樹脂	92.3	脂環式炭化 水素樹脂	70	ポリエーテ ルイミド樹 脂	92.3	ビスフェノールF型 エボキシ樹脂	55
	層状珪酸塩	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	難燃剤	—	水酸化マグ ネシウム	20	水酸化マグ ネシウム	20	水酸化マグ ネシウム	20	水酸化マグ ネシウム	20	水酸化 マグネシウム
	その他	炭酸カルシ ウム	7.7	—	合成シリカ	85	—	—	アクリルシキブロビ ルトリメキシラン	2	アセチルアセトン鉄
					TRIAM	30			—	1	—
評価	平均層間距離(nm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5層以下に分散している 層状珪酸塩の割合(%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ピア加工性	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○
	燃焼時形状保持性	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	最大発熱速度(kW/m ²)	650	500	400	400	400	400	400	400	400	400
	燃焼残さの被膜強度(kPa)	1	被膜形成せず	1未満	1未満	1	1	1	1	1	1

【0150】

【表6】

樹脂組成 (重量部)	樹脂	比較例6		比較例7		比較例8		比較例9		比較例10		比較例11							
		圆形エボキ シ樹脂	90	圆形エボキ シ樹脂	90	圆形エボキ シ樹脂	90	圆形エボキ シ樹脂	90	液状ビズフェ ノールA型エ ボキシ樹脂	60	液状ビズフェ ノールA型エ ボキシ樹脂	60						
	層状珪酸塩	モンモリロ ナイト	0.05	モンモリロ ナイト	10	合成マイカ	0.05	合成マイカ	130	合成マイカ	0.05	合成マイカ	10						
	難燃剤	水酸化マグ ネシウム	0.05	水酸化マグ ネシウム	120	水酸化マグ ネシウム	30	水酸化マグ ネシウム	30	メラミン誘導 体	0.05	メラミン誘導 体	120						
	その他	硬化剤	2	硬化剤	2	硬化剤	2	硬化剤	2	硬化剤	2	硬化剤	2						
評価	平均層間距離(nm)	3.5<		3.5<		3.5<		3.5<		3.5<		—							
	5層以下に分散している 層状珪酸塩の割合(%)	10<		10<		10<		4		10<		10<							
	ピア加工性	○	×	×	×	×	×	×	○	○	×	×	×						
	燃焼時形状保持性	×	○	○	×	○	○	○	×	×	×	×	×						
	最大発熱速度(kW/m ²)	850	350	620	350	350	350	810	810	810	340	340	340						
	燃焼残さの被膜強度(kPa)	1未満	8	1	23	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1	1	1						

【0151】表より、実施例1～21で得られた絶縁基板用材料を用いて作製した板状成形体中では、いずれも層状珪酸塩の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、5層以下に分散している層状珪酸塩の割合が10%以上であったので、燃焼時形状保持性及びピア加工性に優れていた。また、難燃被膜となり得る焼結体を形成しやすいうことから、最大発熱速度が遅く、燃焼残渣の被膜強度も4.9kPa以上であった。

【0152】これに対し、膨潤性フッ素マイカ(層状珪酸塩)の代わりに炭酸カルシウムを用いた比較例1で得られた絶縁基板用材料からなる板状成形体中においては炭酸カルシウムが層状に分散していなかったので、燃焼時形状保持性、ピア加工性がともに悪く、難燃被膜となり得る焼結体を形成しにくうことから、最大発熱速度がかなり速く、燃焼残渣の被膜強度が極端に低かった。

【0153】また、層状珪酸塩を加えなかった比較例2～5で得られた絶縁基板用材料からなる板状成形体は、燃焼時形状保持性やピア加工性も悪いものが多く、また、燃焼残渣が被膜を形成しなかったり、燃焼残渣の被膜強度が極端に低かったりした。

【0154】また、層状珪酸塩の配合量が少ない比較例8で得られた絶縁基板用材料からなる板状成形体は燃焼時形状保持性、ピア加工性が悪く、燃焼残渣の被膜強度も低く、層状珪酸塩の配合量が多い比較例9で得られた絶縁基板用材料からなる板状成形体では5層以下に分散している層状珪酸塩の割合が4%であり、ピア加工性が悪かった。

【0155】また、層状珪酸塩及び難燃剤の配合量が少ない比較例6、10で得られた絶縁基板用材料からなる板状成形体は燃焼時形状保持性が悪く、最大発熱速度が

速く、更に燃焼残渣の被膜強度も極端に低かった。難燃剤の配合量が多い比較例7、11で得られた絶縁基板用材料からなる板状成形体は、ピア加工性が悪い等の問題があった。

【0156】

【発明の効果】本発明によれば、力学的物性、寸法安定

性、耐熱性、難燃性等に優れ、特に燃焼時の形状保持効果によって優れた難燃効果を発現する絶縁基板用材料、プリント基板、積層板、樹脂付き銅箔、銅張積層板、ポリイミドフィルム、TAB用フィルム及びプリプレグを提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-マコ-ド (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C
H 0 1 B 17/56		H 0 1 B 17/56	A
17/62		17/62	
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 N
// C 0 8 L 79:08		C 0 8 L 79:08	
(31) 優先権主張番号	特願2001-141888 (P2001-141888)	F ターム (参考)	4F071 AA22 AA41 AA49 AA51 AA52
(32) 優先日	平成13年5月11日 (2001. 5. 11)		AA60 AA64 AA65 AB26 AE07
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		AE17 AF39 AF47 AH13 BA01
(72) 発明者	伏見 勝夫 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学 工業株式会社内		BA02 BB02 BB06 BB13 BC01
(72) 発明者	高橋 英之 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学 工業株式会社内	4F072 AA01 AD12 AD42 AD45 AD46 AD47 AE00 AE07 AL12 AL13 AL14	
(72) 発明者	谷口 浩司 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学 工業株式会社内	4J002 BB001 BC021 BD123 BE021 BF021 BG051 BK001 CB001	
(72) 発明者	八木 元裕 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学 工業株式会社内	CC032 CC182 CD002 CF001 CF212 CH071 CH072 CH091 CK012 CK022 CL001 CM041 CM042 CN031 CP002 CP033 DE077 DE087 DE147 DE187 DH007 DH027 DJ006 EU187 GF00 GQ01 GQ05	
		5G333 AA05 AB05 BA01 CB08 DA03 DA04 DA21 DA25 FB02 FB14	

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-026939

(43)Date of publication of application : 29.01.2003

(51)Int.CI.

C08L101/00
 C08J 5/18
 C08J 5/24
 C08K 3/34
 C08K 5/00
 C08L 63/00
 H01B 17/56
 H01B 17/62
 H05K 1/03
 // C08L 79:08

(21)Application number : 2001-375337

(22)Date of filing : 10.12.2001

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(72)Inventor : YONEZAWA MITSUHARU
 SHIBAYAMA KOICHI
 FUSHIMI KATSUO
 TAKAHASHI HIDEYUKI
 TANIGUCHI KOJI
 YAGI MOTOHIRO

(30)Priority

Priority number : 2000374799	Priority date : 08.12.2000	Priority country : JP
2001096652	29.03.2001	
2001141887	11.05.2001	JP
2001141888	11.05.2001	JP
		JP

(54) MATERIAL FOR INSULATING SUBSTRATE, PRINTED WIRING BOARD, LAMINATE, COPPER FOIL WITH RESIN, COPPER-CLAD LAMINATE, POLYIMIDE FILM, FILM FOR TAB, AND PREPREG

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material for an insulating substrate which is excellent in mechanical properties, dimensional stability, heat resistance, flame retardancy, etc., and can exhibit an excellent flame-retardant effect due to the shape retention effect on burning; and a printed wiring board, a copper foil with a resin, a copper-clad laminate, a polyimide film, a film for TAB, and a prepreg prepared by using the material for an insulating substrate.

SOLUTION: This material for an insulating substrate contains 100 pts.wt. resin component comprising a thermoplastic resin or a mixture of a thermoplastic resin with a thermosetting resin and 0.1–100 pts.wt. layered silicate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention]This invention relates to the charge of insulating-substrate material which reveals the fire-resistant effect which was excellent in dynamic physical properties, dimensional stability, heat resistance, fire retardancy, etc., and was excellent according to especially the shape retention effect at the time of combustion, a printed circuit board, a laminate sheet, copper foil with resin, copper clad laminate, a polyimide film, the film for TAB, and prepreg.

[0002]

[Description of the Prior Art]Generally, the multilayer printed board used for electronic equipment is constituted by the insulating substrate of two or more layers.

As this layer insulation board, the thermosetting resin prepreg which impregnated glass fabrics with thermosetting resin, and the film which consists of thermosetting resin or a photo-setting resin are used.

[0003]In recent years, to make between layers very thin is desired with the densification of a multilayer printed board, and slimming down, thin glass fabrics are used or the layer insulation board which does not use glass fabrics at all is needed. As such a layer insulation board, what consists of a charge of a thermosetting resin material which denaturalized by rubbers (elastomer), acrylic resin, etc., thermoplastics material which blended the inorganic bulking agent in large quantities, etc. is known, for example.

[0004]For example, to JP,2000-183539,A. "The average molecular weight obtained by polymerizing 2 An organic-functions epoxy resin and 2 organic-functions phenols The 50,000 or more amount epoxy polymers of polymers, The un-fibrous inorganic bulking agent whose mean particle diameter is 0.8-5 micrometers is blended with the varnish which uses a polyfunctional epoxy resin, a hardening agent, and a cross linking agent as the main ingredients, and the manufacturing method of the multilayer insulating substrate which uses the epoxy adhesive film produced by applying to one side or both sides of a base material as an insulating layer" is indicated.

[0005]However, in the multilayer insulating substrate by the above-mentioned manufacturing method. Since the interfacial area of an inorganic bulking agent required for improvement in dynamic physical properties, such as a mechanical strength, and the amount epoxy polymer of polymers and a polyfunctional epoxy resin is restricted, A lot of inorganic bulking agents needed to be blended, and there was a problem that it was difficult to make between layers thin, or faults, such as an increase in a process, arose at the time of processing.

[0006]There were problems -- use thin glass fabrics, or the problem that heat resistance, dimensional stability, etc. are insufficient for the layer insulation board which does not use glass fabrics at all, and since it is easy to be divided easily, fault, such as breaking into a manufacturing process, arises in many cases etc..

[0007]On the other hand, it is called for that it is material with a polymer material environment-friendly from processing of recent years and a waste plastic or the problem of environmental hormone used for an industrial use way.

Conversion to environmental adaptation die materials is desired.

In order to cope with problems, such as a dioxin generation at the time of combustion, specifically, the conversion to non halogen type fire retardant from halogen-containing mold fire retardant is considered, for example. Although halogen-containing mold fire retardant has a high effect of flameproofing and there are comparatively few falls of a moldability, falls of the dynamic physical properties of mold goods, etc., Since there is a possibility of generating a lot of halogen system gas at the time of a fabricating operation and combustion, and apparatus corrodes by the emitted halogen system gas or it has the influence on a human body which is not preferred, when this is used, The so-called establishment of the non halogen flameproofing treatment technique and the disposal method which do not use halogen-containing mold fire retardant from the field of safety, either is desired strongly.

[0008]For this reason, development of the material which uses non halogen type fire retardant for conversion to environmental adaptation die materials is made also about the charge of insulating-substrate material in recent years. However, since it was necessary to blend a lot of [in the case of non halogen type fire retardant / in order to make required fire retardancy reveal] fire retardant, there was a problem of being less than the conventional charge of insulating-substrate material which uses halogen-containing mold fire retardant, in respect of heat resistance, dimensional stability, etc.

[0009]Namely, if the problem of these charges of insulating-substrate material is used as a thin insulating substrate, for example, In order to have to blend that maintenance of heat resistance, dimensional stability, and dynamic physical properties is difficult, and a lot of [in order to make required fire retardancy reveal by non halogen type fire retardant] fire retardant, dynamic physical properties, heat resistance, etc. which are needed by the manufacturing process middle class are a stake etc. for obtaining.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention is excellent in dynamic physical properties, dimensional stability, heat resistance, fire retardancy, etc. in view of the above-mentioned actual condition, It aims at providing the charge of insulating-substrate material which reveals the fire-resistant effect outstanding according to especially the shape retention effect at the time of combustion, a printed circuit board, a laminate sheet, copper foil with resin, copper clad laminate, a polyimide film, the film for TAB, and prepreg.

[0011]

[Means for Solving the Problem]This invention 1 is a material used for an insulating substrate, and is a charge of insulating-substrate material containing mixture 100 weight section of thermoplastics or thermosetting resin, and 0.1 to sheet silicate 100 weight section.

[0012]This invention 2 is a material used for an insulating substrate, and Phenol resin, a urea resin, Unsaturated polyester resin, allylic resin, thermosetting polyimide resin, bismaleimide triazine resin, It is a charge of insulating-substrate material containing at least one sort of thermosetting resin 100 weight sections chosen from a group which consists of heat-hardened type modified-polyphenylene-ether system resin, silicone resin, and benzoxazine system resin, and 0.1 to sheet silicate 100 weight section.

[0013]This invention 3 is a material used for an insulating substrate, and is a charge of insulating-substrate material with which it comes to blend 0.1 to sheet silicate 100 weight section, and 0.1 to fire retardant 100 weight section which does not contain a halogen system constituent substantially to epoxy-system-resin 100 weight section. This invention is explained in full detail below.

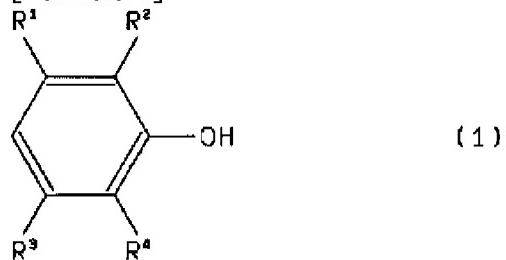
[0014]A charge of insulating-substrate material of this invention consists of thermoplastics and/or thermosetting resin. It is not limited especially as the above-mentioned thermoplastics, but For

example, polyolefin system resin, Polystyrene system resin, polyphenylene ether system resin, Polyphenylene ether system resin; by which functional group denaturation was carried out. A mixture of polyphenylene ether system resin, such as polyphenylene ether system resin or polyphenylene ether system resin by which functional group denaturation was carried out, and polystyrene system resin, or polyphenylene ether system resin by which functional group denaturation was carried out, and thermoplastics which may dissolve; Alicyclic hydrocarbon system resin, Thermoplastic polyimide system resin, polyamidoimide system resin, polyester imide system resin, Polyester system resin, polyether ether ketone (PEEK) system resin, Polyether sulfone resin, polyamide system resin, polyvinyl-acetal system resin, polyvinyl alcohol system resin, polyvinyl acetate system resin, poly(meta) acrylic ester system resin, polyoxymethylene system resin, etc. are mentioned. Especially Polyphenylene ether system resin, polyphenylene ether system resin by which functional group denaturation was carried out, A mixture of polyphenylene ether system resin, or polyphenylene ether system resin and polystyrene system resin by which functional group denaturation was carried out, alicyclic hydrocarbon system resin, thermoplastic polyimide system resin, etc. are used suitably. These thermoplastics may be used independently and two or more kinds may be used together. In this specification, "an acrylic (meta)" means an "acrylic" or "methacrylic one."

[0015]The above-mentioned polyphenylene ether system resin is a polyphenylene ether homopolymer or a polyphenylene ether copolymer which consists of a repeating unit expressed with a following general formula (1).

[0016]

[Formula 1]



[0017] R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 express a hydrogen atom, an alkyl group, an aralkyl group, an aryl group, or an alkoxy group among a formula. These alkyl groups, the aralkyl group, the aryl group, and the alkoxy group may be replaced by the functional group, respectively.

[0018]It is not limited especially as the above-mentioned polyphenylene ether homopolymer. For example, poly(2,6-dimethyl- 1,4-phenylene) ether, Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylene) ether, poly(2,6-diethyl- 1,4-phenylene) ether, Poly(2-ethyl-6-n-propyl-1,4-phenylene) ether, Poly(2,6-di-n-propyl-1,4-phenylene) ether, Poly(2-ethyl-6-n-butyl-1,4-phenylene) ether, poly(2-ethyl-6-isopropyl-1,4-phenylene) ether, poly(2-methyl-6-hydroxyethyl 1,4-phenylene) ether, etc. are mentioned.

[0019]It is not limited especially as the above-mentioned polyphenylene ether copolymer. For example, a copolymer which contains some alkyl 3 substitution phenol, such as 2,3,6-trimethyl phenol, etc. in the above-mentioned polyphenylene ether repeating unit, A copolymer etc. in which the graft copolymerization of one kind of styrene system monomers, such as styrene, alpha-methylstyrene, and vinyltoluene, or the two kinds or more was further carried out to these polyphenylene ether copolymers are mentioned. These polyphenylene ether system resin may be used independently, respectively, and two or more kinds of things from which a presentation, an ingredient or a molecular weight, etc. differs may be used together.

[0020]That etc. in which it was not limited especially as polyphenylene ether system resin by which functional group denaturation was carried out [above-mentioned], for example, the above-mentioned polyphenylene ether system resin denaturalized by one kind of functional groups, such as

a maleic anhydride group, a glycidyl group, an amino group, and an allyl group, or two kinds or more are mentioned. These polyphenylene ether system resin by which functional group denaturation was carried out may be used independently, and two or more kinds may be used together.

[0021]If polyphenylene ether system resin by which functional group denaturation was carried out [above-mentioned] is used as thermoplastics, the charge of insulating-substrate material can become possible [causing crosslinking reaction], and can raise more dynamic physical properties, heat resistance, dimensional stability, etc.

[0022]It is not limited especially as a mixture of the above-mentioned polyphenylene ether system resin, or polyphenylene ether system resin and polystyrene system resin by which functional group denaturation was carried out, For example, the above-mentioned polyphenylene ether system resin or polyphenylene ether system resin by which functional group denaturation was carried out [above-mentioned], Styrene homopolymer; a mixture with polystyrene system resin, such as one kind of styrene system monomers, such as styrene, alpha-methylstyrene and ethylstyrene, t-butylstyrene, and vinyltoluene, or two kinds or more of copolymer; styrene system elastomers, etc. are mentioned. The above-mentioned polystyrene system resin may be used independently, and two or more kinds may be used together. A mixture of these polyphenylene ether system resin, or polyphenylene ether system resin and polystyrene system resin by which functional group denaturation was carried out may be used independently, and two or more kinds may be used together.

[0023]Especially if it is hydrocarbon system resin which has an annular hydrocarbon group in a polymers chain as the above-mentioned alicyclic hydrocarbon system resin, it will not be limited, for example, a homopolymer or a copolymer of cyclic olefin, etc. is mentioned. These alicyclic hydrocarbon system resin may be used independently, and two or more kinds may be used together.

[0024]The above-mentioned cyclic olefin is a norbornene system monomer. For example, norbornene, methano octahydronaphthalene, dimethano octahydronaphthalene, Dimethano dodecahydroanthracene, dimethanodecahydronaphthalene, Trimethano dodecahydroanthracene, a dicyclopentadiene, a 2,3-dihydrocyclopentadiene, Methano octahydro benzoindene, dimethano octahydro benzoindene, methano DEKAHIDORO benzoindene, dimethano DEKAHIDORO benzoindene, a methano octahydro fluorene, dimethano octahydro fluorenes, etc. these substitution products, etc. are mentioned. These cyclic olefin may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0025]It is not limited especially as a substituent in substitution products, such as the above-mentioned norbornene, for example, publicly known hydrocarbon groups and polar groups, such as an alkyl group, an alkylidene group, an aryl group, a cyano group, an alkoxy carbonyl group, a pyridyl group, and a halogen atom, are mentioned. These substituents may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0026]It is not limited especially as substitution products, such as the above-mentioned norbornene, but For example, 5-methyl-2-norbornene, 5,5-dimethyl-2-norbornene, 5-ethyl-2-norbornene, 5-butyl-2-norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-carbomethoxy-2-norbornene, 5-cyano 2-norbornene, 5-methyl-5-carbomethoxy-2-norbornene, 5-phenyl-2-norbornene, 5-phenyl-5-methyl-2-norbornene, etc. are mentioned. Substitution products, such as these norbornene, may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0027]As what is marketed among the above-mentioned alicyclic hydrocarbon system resin, trade name "ARTON" series by a J S R (JSR) company, trade name "ZEONOA" series by Nippon Zeon Co., Ltd., etc. are mentioned, for example.

[0028]Polyetherimide resin which is not limited especially as the above-mentioned thermoplastic polyimide system resin, for example, has imide bonding and an ether bond in a molecule main chain, Polyamide imide resin which has imide bonding and an amide bond in a molecule main chain, polyester imide resin which has imide bonding and an ester bond in a molecule main chain, etc. are

mentioned. These thermoplastic polyimide system resin may be used independently, and two or more kinds may be used together.

[0029]It is not limited especially as the above-mentioned polyether ether ketone resin, for example, what is produced by carrying out the polycondensation of dihalogeno benzophenone and the hydroquinone is mentioned.

[0030]Although a liquid, the shape of a semi solid, a solid state, etc. consist of low molecular weight material comparatively at ordinary temperature and resin raw materials show mobility under ordinary temperature or heating, the above-mentioned thermosetting resin, It is resin which causes chemical reactions, such as a hardening reaction and crosslinking reaction, forms the three-dimensional structure of mesh shape with increase of a molecular weight, and serves as insoluble and infusible nature by operation of a hardening agent, a catalyst, or heat.

[0031]It is not limited especially as the above-mentioned thermosetting resin, but For example, phenol system resin, Epoxy system resin, unsaturation polyester system resin, alkyd system resin, furan system resin, Urea system resin, melamine system resin, polyurethane system resin, aniline system resin, heat-hardened type modified-polyphenylene-ether system resin, thermosetting polyimide system resin, allylic resin, bismaleimide triazine resin, silicone resin, benzoxazine system resin, etc. are mentioned. Epoxy system resin, phenol resin, a urea resin, unsaturated polyester resin, allylic resin, thermosetting polyimide resin, bismaleimide triazine resin, heat-hardened type modified-polyphenylene-ether system resin, silicone resin, and benzoxazine system resin are used suitably especially. These thermosetting resin may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0032]The above-mentioned epoxy resin refers to an organic compound which has at least one oxirane ring (epoxy group). As for the number of epoxy groups in the above-mentioned epoxy resin, it is preferred that it is one or more per molecule, and it is more preferred that it is two or more per molecule. Here, the number of epoxy groups per molecule does division of the total of an epoxy group in an epoxy resin in a total of a molecule in an epoxy resin, and is called for.

[0033]An epoxy resin (1) – an epoxy resin (11), etc. which were not limited, could use various publicly known epoxy resins conventionally especially as the above-mentioned epoxy resin, for example, were shown below are mentioned. These epoxy resins may be used independently and two or more kinds may be used together. An epoxy resin (1) A bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, Bisphenol type epoxy resin, such as a bisphenol A D type epoxy resin and a bisphenol smooth S form epoxy resin; Phenol novolak type epoxy resin, Novolak type epoxy resin, such as cresol novolak type epoxy resin; they are aromatic epoxy resin, and these hydrogenation ghosts and bromination things, such as trisphenol methane triglycidyl ether.

[0034]An epoxy resin (2) 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxy cyclohexane carboxylate, 3,4-epoxy-2-methylcyclohexylmethyl 3,4-epoxy-2-methylcyclohexane carboxylate, A bis(3,4-epoxycyclohexyl)horse mackerel peat, a bis(3, 4-epoxycyclohexylmethyl)horse mackerel peat, A bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)horse mackerel peat, They are alicycle fellows epoxy resins, such as 2-(3,4-epoxycyclohexyl 5,5-spiro3,4-epoxy) cyclohexanone metha-dioxane and bis(2,3-epoxy cyclopentyl)ether. As what is marketed among these epoxy resins (2), a trade name "EHPE-3150" (softening temperature of 71 **, Daicel Chemical Industries, Ltd. make) is mentioned, for example.

[0035]An epoxy resin (3) Diglycidyl ether of 1,4-butanediol, Diglycidyl ether of 1,6-hexanediol, triglycidyl ether of glycerin, Triglycidyl ether of trimethylolpropane, diglycidyl ether of a polyethylene glycol, Diglycidyl ether of a polypropylene glycol, Carbon numbers are aliphatic series epoxy resins, such as poly glycidyl ether etc. of long chain polyol containing polyoxy alkylene glycol containing 2-9 alkylene groups (preferably 2-4 pieces), polytetramethylene ether glycol, etc.

[0036]An epoxy resin (4) Phthalic acid diglycidyl ester, tetrahydrophthalic acid diglycidyl ester, They are glycidyl ester typed epoxy resin and these hydrogenation ghosts, such as glycidyl ether glycidyl ester of diglycidyl hexahydrophthalate, diglycidyl p-oxybenzoic acid, and salicylic acid, and dimer

acid glycidyl ester.

[0037]An epoxy resin (5) N of triglycidyl isocyanurate and annular alkylene urea, an N'-diglycidyl derivative, They are glycidyl amine type epoxy resin and these hydrogenation ghosts, such as N [of a N,N,O-triglycidyl derivative of p-aminophenol, and m-aminophenol], N, and O-triglycidyl derivative.

[0038]An epoxy resin (6) is a copolymer of glycidyl (meta) acrylate and radical polymerization nature monomers, such as ethylene, vinyl acetate, and acrylic ester (meta).

[0039]An epoxy resin (7) epoxidates a double bond of unsaturated carbon of a polymer which makes conjugated diene compounds, such as epoxidation polybutadiene, a subject, or a polymer of the partially-hydrogenated thing.

[0040]A block copolymer in which an epoxy resin (8) has "a polymeric block which makes a vinyl aromatic compound a subject", and "a polymeric block which makes a conjugated diene compound a subject or polymeric blocks of the partially-hydrogenated thing", such as epoxidation SBS, in the same intramolecular, A double bond of unsaturated carbon of a conjugated diene compound is epoxidized.

[0041]One or more epoxy resins per molecule (9) are polyester resin which has two or more epoxy groups preferably.

[0042]An epoxy resin (10) is a urethane conversion epoxy resin and a polycaprolactone conversion epoxy resin which introduced a urethane bond and polycaprolactone combination into structure of the various above-mentioned epoxy resins.

[0043]An epoxy resin (11) is a rubber conversion epoxy resin which made the various above-mentioned epoxy resins contain rubber compositions, such as NBR, CTBN, polybutadiene, and acrylic rubber.

[0044]Especially as a hardening agent used for the above-mentioned epoxy resin, it is not limited but a publicly known hardening agent for various epoxy resins can be used conventionally, For example, compounds, such as a polyamino amide compound compounded from an amine compound and an amine compound, A tertiary amine compound, an imidazole compound, a hydrazide compound, cyanogen amide and its derivative, a melamine compound, an acid anhydride, a phenolic compound, a heat latency cationic polymerization catalyst, an optical latency cationic initiator, etc. are mentioned. These hardening agents may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0045]As the above-mentioned amine compound, for example Ethylenediamine, diethylenetriamine, Triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, polyoxy propylenediamine, Chain fatty amine and its derivatives, such as polyoxypropylene triamine; MENSENJI amine, Isophorone diamine, bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methane, Diaminohexylmethane, bis(aminomethyl)cyclohexane, Annular fatty amine and its derivatives, such as N-aminoethyl piperazine and a 3,9-bis(3-aminopropyl)2,4,8,10-tetraoxaspiro (5, 5) undecane; M-xylenediamine, Aromatic amines, such as alpha-(m/p aminophenyl)ethylamine, m-phenylenediamine, diaminodiphenylmethane, diaminodiphenyl sulfone, alpha, and alpha-bis(4-aminophenyl)-p-diisopropylbenzene, a derivative of those, etc. are mentioned.

[0046]As compounds, such as a polyamino amide compound compounded from the above-mentioned amine compound, For example, the various above-mentioned amine compounds, succinic acid and adipic acid, azelaic acid, Sebacic acid, dodeca diacid, isophthalic acid, terephthalic acid, dihydroisophthalic acid, A polyamino amide compound compounded from carboxylic acid compounds, such as tetrahydro isophthalic acid and hexahydro isophthalic acid, and its derivative; The various above-mentioned amine compounds, A ketimine compound compounded from a polyamino imide compound compounded from maleimide compounds, such as diaminodiphenylmethane bismaleimide, and its various amine compounds and ketone compound of the derivative; above, and its derivative; The various above-mentioned amine compounds, an epoxy compound, urea, A poly amino compound compounded from compounds, such as thiourea, an aldehyde compound, a phenolic compound, and an acrylic compound, its derivative, etc. are mentioned.

[0047]As the above-mentioned tertiary amine compound, for example A N,N-dimethylpiperazine, Pyridine, picoline, benzylidemethylamine, 2-(dimethyl aminomethyl) phenol, 2,4,6-tris(dimethyl aminomethyl) phenol, the 1,8-diaza screw cyclo (5, 4, 0) undecene 1, its derivative, etc. are mentioned.

[0048]As the above-mentioned imidazole compound, 2-methylimidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, 2-undecylimidazole, 2-heptadecylimidazole, 2-phenylimidazole, its derivative, etc. are mentioned, for example.

[0049]As the above-mentioned hydrazide compound, 1,3-bis(hydrazinocarboethyl)-5-isopropylhydantoin, 7,11-octadecadiene-1,18-dicarbohydrazide, eicosane diacid dihydrazide, adipic acid dihydrazide, its derivative, etc. are mentioned, for example. As the above-mentioned melamine compound, 2,4-diamino-6-vinyl-1,3,5-triazine, its derivative, etc. are mentioned, for example.

[0050]As the above-mentioned acid anhydride, for example A phthalic acid anhydride, trimellitic anhydride, A pyromellitic anhydride, a benzophenone tetracarboxylic anhydride, ethylene glycol screw anhydrotrimellitate, Glycerol tris anhydrotrimellitate, methyl cyclohexene-dicarboxylic anhydride, Tetrahydro phthalic anhydride, a NAJIKKU acid anhydride, a methyl NAJIKKU acid anhydride, Trialkyl tetrahydro phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, Methylhexahydrophthalic anhydride, the 5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene 1, 2-dicarboxylic anhydride, A trialkyl tetrahydro phthalic anhydride-maleic anhydride addition, a dodecenyl succinic anhydride, a poly azelain acid anhydride, a polydodecanedioic anhydride, a chlorendic anhydride, its derivative, etc. are mentioned.

[0051]As the above-mentioned phenolic compound, phenol novolac, o-cresolnovolak, p-cresolnovolak, t-butylphenol novolac, dicyclopentadiene cresol, its derivative, etc. are mentioned, for example.

[0052]As the above-mentioned heat latency cationic polymerization catalyst, for example 6 antimony fluoride, Benzylsulfonium salt which used 6 phosphorus fluorides, 4 boron fluoride, etc. as an opposite anion, Nonionic heat latency cationic polymerization catalysts, such as ionicity heat latency cationic polymerization catalyst;N-benzylphthalimides, such as a benzylammonium salt, benzylpyridinium salt, and benzyl phosphonium salt, and aromatic-sulfonic-acid ester, are mentioned.

[0053]As the above-mentioned optical latency cationic initiator, for example 6 antimony fluoride, Aromatic diazonium salt which used 6 phosphorus fluorides, 4 boron fluoride, etc. as an opposite anion, Onium salt, such as an aromatic halo NIUMU salt and aromatic sulfonium salt, an iron-allene complex, Ionicity light latency cationic initiators, such as organometallic complexes, such as a titanocene complex and an aryl silanol aluminium complex; Nitrobenzyl ester, Nonionic light latency cationic initiators, such as a sulfonic acid derivative, phosphoric ester, phenolsulfonic acid ester, an diazonaphthoquinone, and N-hydroxy imide SUHONATO, are mentioned.

[0054]It is not limited especially as the above-mentioned heat-hardened type modified-polyphenylene-ether system resin, for example, resin etc. which are produced by denaturalizing by a functional group which has thermosetting, such as a glycidyl group, an isocyanate group, and an amino group, are mentioned in the above-mentioned polyphenylene ether system resin. These heat-hardened type modified-polyphenylene-ether system resin may be used independently, and two or more kinds may be used together.

[0055]The above-mentioned thermosetting polyimide system resin is resin which has imide bonding in a molecule main chain, It is not limited especially as the example, but For example, a condensation polymer of aromatic diamine and aromatic tetracarboxylic acid, A bismaleimide resin which is an addition polymer of aromatic diamine and bismaleimide, Bismaleimide triazine resin etc. which consist of a polyamino bismaleimide resin which is an addition polymer of aminobenzoic acid hydrazide and bismaleimide, and a JISHIANETO compound and a bismaleimide resin are mentioned. Bismaleimide triazine resin is used suitably especially. These thermosetting polyimide system resin may be used independently, and two or more kinds may be used together.

[0056]It will not be limited especially if it is thermosetting resin obtained at an addition condensation reaction of urea and formaldehyde as the above-mentioned urea resin. It is not limited especially as a hardening agent used for a hardening reaction of the above-mentioned urea resin. For example, inorganic acid, organic acid, an actual nature hardening agent that consists of acid salt like acid sodium sulfate; a latent curing agent like salts, such as carboxylate, an acid anhydride, ammonium chloride, and ammonium phosphate, is mentioned. Especially, storage life etc. to a latent curing agent is preferred.

[0057]As the above-mentioned allylic resin, especially if obtained by a polymerization and a hardening reaction of a diallyl phthalate monomer, it will not be limited. As the above-mentioned diallyl phthalate monomer, an orthoobject, an isoobject, and a tele object are mentioned, for example. As a curing catalyst at the time of hardening, t-butyl par benzoate and di-t-butyl peroxide are used together, for example.

[0058]The above-mentioned silicone resin includes a silicon-silicon bond, a silicon-carbon to carbon bond, a siloxane bond, and silicon-nitrogen combination in a chain, and a polysiloxane, polycarbosilane, and polysilazane are mentioned.

[0059]The above-mentioned benzoxazine resin is obtained by ring opening polymerization of an oxazine ring of a benzoxazine monomer. What it was not limited especially as the above-mentioned benzoxazine monomer, for example, functional groups, such as a phenyl group, a methyl group, and a cyclohexyl group, combined with nitrogen of an oxazine ring is mentioned.

[0060]In order to reform the characteristic of resin if needed in the range which does not check technical-problem achievement of this invention, thermoplastic elastomer, cross linked rubber, and oligomer may be blended with the above-mentioned thermoplastics and/or thermosetting resin. These may be used independently, respectively, and it uses together and they may be used.

[0061]It is not limited especially as the above-mentioned thermoplastic elastomer, for example, a styrene system elastomer, an olefin system elastomer, a urethane system elastomer, a polyester system elastomer, etc. are mentioned. These thermoplastic elastomer may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0062]It is not limited especially as the above-mentioned cross linked rubber, for example, polyisoprene rubber, butadiene rubber, 1,2-polybutadiene, a styrene butadiene rubber, nitrile rubber, isobutylene isoprene rubber, ethylene-propylene rubber, silicone rubber, urethane rubber, etc. are mentioned. In order to improve compatibility with resin, it is preferred to use what carried out functional group denaturation of such cross linked rubbers. Such cross linked rubbers may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0063]It is not limited especially as the above-mentioned oligomer, for example, maleic anhydride modified polyethylene oligomer etc. are mentioned. These oligomer may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0064]To the above-mentioned thermoplastics and/or thermosetting resin. A nucleating agent which can serve as a crystal nucleus for carrying out minuteness making of the crystal as an auxiliary means which equalizes physical properties if needed in the range which does not check technical-problem achievement of this invention, One sort of various additive agents, such as an antioxidant (antiaging agent), a thermostabilizer, light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, lubricant, fire retardant, a spray for preventing static electricity, and an antifogger, or two sorts or more may be blended.

[0065]A charge of insulating-substrate material of this invention contains thermoplastics and/or thermosetting resin, and a sheet silicate. The above-mentioned sheet silicate means a silicate mineral which has a convertibility metallic cation between layers. It is not limited especially as the above-mentioned sheet silicate, for example, smectite system argillite, such as montmorillonite, saponite, hectorite, beidellite, a stevensite, and nontronite, a vermiculite, halloysite, swelling mica, etc. are mentioned. Montmorillonite, swelling mica, and/or hectorite are used suitably especially. The above-mentioned sheet silicate may be a natural product, and may be a compound. These sheet

silicates may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0066]It is preferred to use large smectite system argillite and swelling mica of the shape anisotropy effect defined by following formula (2) as the above-mentioned sheet silicate. By using a large sheet silicate of the shape anisotropy effect, a charge of insulating-substrate material of this invention has more outstanding dynamic physical properties. The shape anisotropy effect = area of the area/crystal surface (B) of a crystal surface (A) A crystal surface (A) means a layer surface among (2) types, and a crystal surface (B) means a layer side face.

[0067]Although not limited especially as shape of the above-mentioned sheet silicate, a minimum with preferred average length 0.01 micrometer, A minimum in which a maximum of 3 micrometers and thickness is preferred 0.001 micrometer and a maximum 1 micrometer, A desirable minimum of an aspect ratio is 20, a maximum is 500, and, as for 0.01 micrometer and a maximum, 0.05 micrometer and a maximum are [more desirable minimum of average length / more desirable minimum of 2 micrometers and thickness / 50 and a maximum of a more desirable minimum of 0.5 micrometer and an aspect ratio] 200.

[0068]With a convertibility metallic cation which exists between layers of the above-mentioned sheet silicate. It is a thing of metal ions, such as sodium and calcium, which exists on a crystal surface of a sheet silicate, and since these metal ions have cation exchange nature with a cationic substance, they can insert various substances which have cationicity between crystal layers of the above-mentioned sheet silicate (intercalation).

[0069]Although cation exchange capacity in particular of the above-mentioned sheet silicate is not limited, desirable minimums are 50-mm equivalent weight /100g, and maximums are 200-mm equivalent weight /100g. Since quantity of a cationic substance intercalated by cation exchange between crystal layers of a sheet silicate as cation exchange capacity of a sheet silicate is 50 mm equivalent weight / less than [100g] decreases, If between crystal layers may not fully be un-polarized (hydrophobing) and 200-mm equivalent weight / 100g is exceeded, associative strength between crystal layers of a sheet silicate will become firm too much, and a crystal flake will become difficult to exfoliate.

[0070]In this invention, when using low polar resin, such as for example, polyphenylene ether system resin, as thermoplastics and/or thermosetting resin, it is preferred to carry out cation exchange of between layers of a sheet silicate, and to carry out hydrophobing with a cationic surface-active agent, beforehand. By carrying out hydrophobing of between layers of a sheet silicate beforehand, compatibility with a sheet silicate, low-polar thermoplastics, or thermosetting resin can increase, and micro-disperse of the sheet silicate can be uniformly carried out by inside of low-polar thermoplastics and/or thermosetting resin.

[0071]It is not limited especially as the above-mentioned cationic surface-active agent, for example, quarternary ammonium salt, the 4th class phosphonium salt, etc. are mentioned. Especially, since between crystal layers of a sheet silicate can fully be un-polarized (hydrophobing), quarternary ammonium salt (with a carbon numbers of six or more alkyl ammonium salt) which has a with a carbon numbers of six or more alkyl chain is used suitably.

[0072]It is not limited especially as the above-mentioned quarternary ammonium salt, but For example, trimethyl alkyl ammonium salt, Triethyl alkyl ammonium salt, tributyl alkyl ammonium salt, Dimethyl dialkyl ammonium salt, dibutyl dialkyl ammonium salt, Methylbenzyl dialkyl ammonium salt, dibenzyl dialkyl ammonium salt, A trialkyl methylammonium salt, a trialkyl ethylammonium salt, Trialkyl butylammonium salt, quarternary ammonium salt which has an aromatic ring, Quarternary ammonium salt of aromatic amine origin of trimethyl phenyl ammonium etc., Dialkyl quarternary ammonium salt which has two polyethylene-glycol chains, Dialkyl quarternary ammonium salt which has two polypropylene-glycol chains, trialkyl quarternary ammonium salt which has one polyethylene-glycol chain, and trialkyl quarternary ammonium salt which has one polypropylene-glycol chain are mentioned. Also especially in this, lauryl trimethylammonium salt, stearyl trimethylammonium salt, A trioctyl methylammonium salt, a distearyldimethylbenzylammonium salt, a

JI hardening beef tallow dimethylammonium salt, distearyl dibenzylammonium salt, the N-polyoxyethylene N-lauryl N, N-dimethylammonium salt, etc. are preferred. These quarternary ammonium salt may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0073]It is not limited especially as the above-mentioned 4th class phosphonium salt, but For example, a dodecyl triphenyl phosphonium salt, A methyltriphenylphosphonium salt, lauryl trimethyl phosphonium salt, stearyl trimethyl phosphonium salt, trioctyl phosphonium salt, distearyl dimethyl phosphonium salt, distearyl dibenzyl phosphonium salt, etc. are mentioned. The 4th class phosphonium salt of such may be used independently, and two or more kinds may be used together.

[0074]The sheet silicate used by this invention can raise dispersibility to inside of thermoplastics and/or thermosetting resin by the above chemical treatments. The above-mentioned chemical treatment is not limited to a cation exchange method (henceforth a chemical modification (1) method) by a cationic surface-active agent, and can be carried out also by various chemical treatment methods of a chemical modification (2) – chemical modification (6) method shown below, for example. These chemical modification methods may be used independently and two or more kinds may be used together. Sheet silicates including a chemical modification (1) method which raised dispersibility to inside of thermoplastics and/or thermosetting resin by various chemical treatment methods shown below are also hereafter called "organicity-ized sheet silicate."

[0075]Even if it does not carry out a functional group which can carry out the chemical bond of the hydroxyl group which exists in a crystal surface of an organicity-ized sheet silicate where the chemical treatment of the chemical modification (2) method was carried out by a chemical modification (1) method to this, or a chemical bond, it is the method of carrying out the chemical treatment of the large functional group of chemical compatibility with a compound which it has in one or more molecular terminals.

[0076]A functional group which can carry out the chemical bond of the hydroxyl group which exists in a crystal surface of an organicity-ized sheet silicate where the chemical treatment of the chemical modification (3) method was carried out by a chemical modification (1) method to this, Or even if it does not carry out a chemical bond, it is the method of carrying out the chemical treatment of a large functional group and a reactive functional group of chemical compatibility with a compound which it has in one or more molecular terminals.

[0077]A chemical modification (4) method is the method of carrying out the chemical treatment of the crystal surface of an organicity-ized sheet silicate by which the chemical treatment was carried out by a chemical modification (1) method with a compound which has anionic surface activity.

[0078]A chemical modification (5) method is the method of carrying out a chemical treatment with a compound which has one or more reactive functional groups in addition to an anion part in a chain of a compound which has anionic surface activity in a chemical modification (4) method.

[0079]A chemical modification (6) method to an organicity-ized sheet silicate by which the chemical treatment was carried out by a method of either the above-mentioned chemical modification (1) method – a chemical modification (5) method. It is the method of using a constituent which added resin which has a functional group in which a sheet silicate and a reaction like maleic anhydride modified-polyphenylene-ether system resin are possible, for example.

[0080]A functional group in the above-mentioned chemical modification (2) method which can carry out a chemical bond to a hydroxyl group, Or even if it does not carry out a chemical bond, it is not limited especially as a large functional group of chemical compatibility, For example, functional groups, such as an alkoxy group, a glycidyl group, a carboxyl group (a dibasicity acid anhydride is also included), a hydroxyl group, an isocyanate group, and an aldehyde group, a functional group of others with high chemical compatibility with a hydroxyl group, etc. are mentioned. A functional group which can carry out a chemical bond to the above-mentioned hydroxyl group, Or even if it does not carry out a chemical bond, it is not limited especially as a compound which has a large functional group of chemical compatibility, but a silane compound, a titanate compound, a glycidyl compound, carboxylic acid, alcohols, etc. which have the functional group illustrated above, for example are

mentioned. These compounds may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0081]It is not limited especially as the above-mentioned silane compound, but For example, vinyltrimetoxysilane, Vinyltriethoxysilane, vinyltris (beta-methoxyethoxy) Silang, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl dimethyl methoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl methyldiethoxysilane, gamma-aminopropyl dimethylethoxy silane, Methyl triethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, trimethylmethoxysilane, Hexyl trimethoxysilane, hexyl triethoxysilane, N-beta-(aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta-(aminoethyl) gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-beta-(aminoethyl) gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, Octadecyltrimethoxysilane, octadecyl triethoxysilane, Gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-methacryloxypropylmethyldiethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, etc. are mentioned. These silane compounds may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0082]A compound which has the anionic surface activity in a chemical modification (4) method and a chemical modification (5) method, As a compound which has anionic surface activity and has one or more reactive functional groups in addition to an anion part in a chain, It will not be limited especially if the chemical treatment of the sheet silicate can be carried out by an ionic interaction, For example, lauryl acid sodium, sodium stearate, sodium oleate, fatty alcohol sulfate, the 2nd class fatty alcohol sulfate, unsaturated alcohol sulfuric ester salt, etc. are mentioned. These compounds may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0083]Average interlaminar distance of a field (001) which measured the above-mentioned sheet silicate with a wide angle X diffraction measuring method is not less than 3 nm, And it is preferred that it is the sheet silicate which all are distributing to five or less layers in part, and the above-mentioned average interlaminar distances are not less than 3 nm and 5 nm or less more preferably, and it is the sheet silicate which all are distributing to five or less layers in part. Average interlaminar distance of a sheet silicate as used herein means interlaminar distance of an average at the time of using a detailed flaky crystal of a sheet silicate as a layer, and it can compute by an X diffraction peak and transmission electron microscope photography, i.e., a wide angle X diffraction measuring method.

[0084]That average interlaminar distance of a sheet silicate is not less than 3 nm means that between layers of a sheet silicate is cleaving to not less than 3 nm, and that a part or all of a sheet silicate is distributing to five or less layers means that a part or all of a layered product of a sheet silicate is distributing. Each of these means that an interaction between layers of a sheet silicate has become weaker.

[0085]If average interlaminar distance of a sheet silicate is not less than 3 nm and all are distributing to five or less layers in part, A charge of insulating-substrate material of this invention which blends a sheet silicate into thermoplastics and/or thermosetting resin, distributes, and is obtained reveals many outstanding performances, such as fire retardancy, dynamic physical properties, heat resistance, and dimensional stability. An effect according that average interlaminar distance is less than 3 nm to distribution with a nanometer scale of a sheet silicate is not fully acquired, but dynamics physical properties and a fire-resistant improvement stop at the same range as a case where the usual inorganic filler is compounded. A more desirable minimum of average interlaminar distance is 3 nm, and a maximum is 5 nm. Since it will become weaker so that a crystal flake of a sheet silicate dissociates for every layer and can disregard an interaction of a sheet silicate if average interlaminar distance exceeds 5 nm, coating speed at the time of combustion becomes slow, and fire-resistant improvement may not fully be obtained.

[0086]It is in a state which it means a desirable thing that it is in the state where not less than 10% of sheet silicates are distributing to five or less layers, and not less than 20% of sheet silicates are specifically distributing to five or less layers more preferably that a part or all of a sheet silicate is

distributing to five or less layers. The dispersion state of a sheet silicate can measure a number of layers (Y) of a lamination aggregate currently distributed by five or less layers in number of total layers (X) of a lamination aggregate of a sheet silicate which is observed by 50,000 to 100,000 times using a transmission electron microscope, and can be observed in a definite area, and can compute it with a following formula (3). A sheet silicate currently distributed to five or less layers is (%) = $(Y/X) \times 100$ (3) comparatively.

[0087]as for the number of laminations of a sheet silicate, it is preferred to carry out the slice to five or less layers, it is carrying out the slice to three or less layers more preferably by that, although the above-mentioned effect's can be acquired, and is having flake-ized in the shape of a monolayer preferably especially.

[0088]In a charge of insulating-substrate material of this invention, average interlaminar distance of a sheet silicate is not less than 3 nm, And if it is in a state which a sheet silicate is high-distributing in a state which a part or all of a sheet silicate is distributing to five or less layers, i.e., thermoplastics, and thermosetting resin, An interfacial area of thermoplastics and/or thermosetting resin, and a sheet silicate increases, and mean distance between crystal flakes of a sheet silicate becomes small.

[0089]If an interfacial area of thermoplastics and/or thermosetting resin, and a sheet silicate increases, a degree of a restraint of thermoplastics in the surface of a sheet silicate and/or thermosetting resin will increase, and dynamic physical properties, such as an elastic modulus, will improve. If a degree of a restraint of thermoplastics in the surface of a sheet silicate and/or thermosetting resin increases, melt viscosity will increase and a moldability will also improve. Since it is easy to diffuse a direction of a gas molecule far compared with an inorganic substance in polymer and is spread, bypassing an inorganic substance when a gas molecule diffuses inside of thermoplastics and/or thermosetting resin, a manifestation of gas barrier property is also attained.

[0090]On the other hand, if mean distance between crystal flakes of a sheet silicate becomes small, in the time of combustion, it will become easy to form a sintered compact by movement of a crystal flake of a sheet silicate. That is, a charge of insulating-substrate material which a crystal flake of a sheet silicate distributed so that the above-mentioned average interlaminar distance might be set to not less than 3 nm becomes easy to form a sintered compact which can serve as a fire-resistant tunic. Since this sintered compact is formed in an early stage at the time of combustion, the combustible gas emitted by combustion can be intercepted it not only intercepts supply of oxygen from the external world, but, and a charge of insulating-substrate material reveals outstanding fire retardancy.

[0091]A charge of insulating-substrate material of this invention 1 contains the 0.1 to sheet silicate 100 above-mentioned weight section to mixture 100 weight section of the above-mentioned thermoplastics, or the above-mentioned thermoplastics and the above-mentioned thermosetting resin. A charge of insulating-substrate material of this invention 2 contains the 0.1 to sheet silicate 100 above-mentioned weight section to the thermosetting resin 100 above-mentioned weight section. A charge of insulating-substrate material of this invention 3 contains the 0.1 to sheet silicate 100 above-mentioned weight section to the epoxy resin 100 above-mentioned weight section.

[0092]If content of a sheet silicate to thermoplastics and/or thermosetting resin 100 weight section is less than 0.1 weight sections, If an improvement effect of fire retardancy or dynamics physical properties becomes small and exceeds 100 weight sections, since density (specific gravity) of a charge of insulating-substrate material becomes high and a mechanical strength also falls, it will become lacking in practicality. A desirable minimum of content is one weight section, and maximums are 50 weight sections. If it is less than one weight section, when fabricating ***** for insulating substrates of this invention thinly, and sufficient fire-resistant effect may not be acquired and 50 weight sections are exceeded, a moldability may fall. More desirable minimums of content are five weight sections, and maximums are 20 weight sections. There is no field which becomes being five

to 20 weight section with a problem at a mechanical physical property and process fitness, and sufficient fire-resistant effect is acquired.

[0093]Especially as a method of distributing a sheet silicate, it is not limited into thermoplastics and/or thermosetting resin, For example, a method of making it foam, after mixing the method; thermoplastics and/or thermosetting resin using the above-mentioned organicity-sized sheet silicate, and a sheet silicate with a conventional method; a method of using a dispersing agent, etc. are mentioned. By using these dispersion methods, a sheet silicate can be distributed more uniformly and minutely in thermoplastics and/or thermosetting resin.

[0094]After mixing above-mentioned thermoplastics and/or thermosetting resin, and a sheet silicate with a conventional method, a method of making it foam is the method of making thermoplastics and/or thermosetting resin foam using a foaming agent, and converting the foaming energy into dispersion energy of a sheet silicate. It is not limited especially as the above-mentioned foaming agent, for example, a gas-like foaming agent, an easy-volatility liquefied foaming agent, a decomposed type solid state foaming agent, etc. are mentioned. These foaming agents may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0095]It is not limited especially as a concrete method of making a sheet silicate distribute in thermoplastics and/or thermosetting resin by making thermoplastics and/or thermosetting resin foam under existence of a sheet silicate, For example, a resin composition which consists of thermoplastics and/or thermosetting resin 100 weight section and 0.1 to sheet silicate 100 weight section is received, After impregnating with a gas-like foaming agent under high voltage, by making this gas-like foaming agent evaporate within the above-mentioned resin composition, A method by making foam form; make a decomposed type foaming agent contain beforehand between layers of a sheet silicate, heating is made to decompose the decomposed type foaming agent, and a method by making foam form, etc. are mentioned.

[0096]As for a charge of insulating-substrate material of this invention, it is preferred to contain fire retardant which does not contain a halogen system constituent substantially. If a halogen system constituent is not contained substantially, it means not mattering that a small amount of halogen mixes for convenience' sake on a manufacturing process of fire retardant etc.

[0097]It is not limited especially as the above-mentioned fire retardant, but For example, aluminium hydroxide, Magnesium hydroxide, a dawsonite, an ulmin calcium oxide, 2 hydration gypsum, metal hydroxide [, such as calcium hydroxide,]; -- metallic-oxide; -- Lynn system compound [, such as red phosphorus and ammonium polyphosphate,]; -- melamine. Although a surface treatment was performed to melamine cyanurate, melamine isocyanurate, melamine phosphate, and these, stratified double hydrate; silicone acrylic composite rubbers, such as nitrogen system compounds, such as a melamine derivative [like], a fluoro-resin, silicone oil, and a hydrotalcite, etc. are mentioned. Metal hydroxide and a melamine derivative are used suitably especially. Also in the above-mentioned metal hydroxide, especially magnesium hydroxide and aluminium hydroxide are preferred, and a surface treatment may be performed by finishing agent of various kinds [these]. It is not limited especially as the above-mentioned finishing agent, for example, a silane coupling agent, a titanate system coupling agent, a PVA system finishing agent, an epoxy system finishing agent, etc. are mentioned. These fire retardant may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0098]When the above-mentioned fire retardant is metal hydroxide, in a charge of insulating-substrate material of this invention 1 Thermoplastics, A minimum of desirable content to mixture 100 weight section of thermoplastics and thermosetting resin Or 0.1 weight sections, Maximums are 100 weight sections and a minimum of desirable content to thermosetting resin 100 weight section in a charge of insulating-substrate material of this invention 2 0.1 weight sections, Maximums are 100 weight sections, in a charge of insulating-substrate material of this invention 3, minimums of content of the above-mentioned fire retardant to epoxy-system-resin 100 weight section are 0.1 weight sections, and maximums are 100 weight sections. When the flameproofing effect by containing these as they are less than 0.1 weight sections cannot fully be acquired and 100 weight

sections are exceeded, density (specific gravity) of a charge of insulating-substrate material may become high too much, and practicality may become scarce, or pliability and ductility may fall extremely. More desirable minimums of content are five weight sections, maximums are 80 weight sections, still more desirable minimums of content are ten weight sections, and maximums are 70 weight sections. If it is less than five weight sections and an insulating substrate will be made thin, sufficient flameproofing effect may not be acquired, and when 80 weight sections are exceeded, an elevated temperature and a defective fraction according to bulging etc. in process may become high. Since there is no field which becomes being the range of ten to 70 weight section with a problem at a mechanical physical property, an electric property, and process fitness and sufficient fire retardancy is revealed, it is suitable.

[0099]When the above-mentioned fire retardant is a melamine derivative, in a charge of insulating-substrate material of this invention 1 Thermoplastics, A minimum of desirable content to mixture 100 weight section of thermoplastics and thermosetting resin Or 0.1 weight sections, Maximums are 100 weight sections and a minimum of desirable content to thermosetting resin 100 weight section in a charge of insulating-substrate material of this invention 2 0.1 weight sections, Maximums are 100 weight sections, in a charge of insulating-substrate material of this invention 3, minimums of content of the above-mentioned fire retardant to epoxy-system-resin 100 weight section are 0.1 weight sections, and maximums are 100 weight sections. When the flameproofing effect by containing these as they are less than 0.1 weight sections cannot fully be acquired and 100 weight sections are exceeded, mechanical physical properties, such as pliability and ductility, may fall extremely. More desirable minimums of content are five weight sections, maximums are 70 weight sections, still more desirable minimums of content are ten weight sections, and maximums are 50 weight sections. If it is less than five weight sections and an insulating substrate will be made thin, sufficient flameproofing effect may not be acquired, and when 70 weight sections are exceeded, mechanical physical properties, such as pliability and ductility, may fall extremely. Since there is no field which becomes being the range of ten to 70 weight section with a problem at a mechanical physical property, an electric property, and process fitness and sufficient fire retardancy is revealed, it is suitable.

[0100]In a charge of insulating-substrate material of this invention, if needed in the range which does not check technical-problem achievement of this invention. One kind of various additive agents, such as a bulking agent, a softener, a plasticizer, lubricant, a spray for preventing static electricity, an antifogger, colorant, an antioxidant (antiaging agent), a thermostabilizer, light stabilizer, and an ultraviolet ray absorbent, or two kinds or more may be blended.

[0101]It is not limited especially as a manufacturing method of a charge of insulating-substrate material of this invention, but For example, thermoplastics and/or thermosetting resin, and an every place fixed quantity of a sheet silicate, After mixing in a method (directly henceforth the kneading method) of blending directly one kind or two kinds or more of every place fixed quantity of various additive agents blended if needed, and kneading them under ordinary temperature or heating, or a solvent, there is a method of removing a solvent. A masterbatch which blended and kneaded a sheet silicate more than the specified quantity to thermoplastics and/or thermosetting resin beforehand is produced, A method (the masterbatch method) of kneading one kind or two kinds or more of every place fixed quantity of various additive agents blended [of the specified quantity / the remainder (residue) and if needed] for this masterbatch, thermoplastics, and/or thermosetting resin under ordinary temperature or heating, or mixing them in a solvent, etc. are mentioned.

[0102]Although concentration in particular of a sheet silicate in the above-mentioned masterbatch is not limited, to thermoplastics and/or thermosetting resin 100 weight section, a desirable minimum is one weight section, maximums are 500 weight sections, more desirable minimums are five weight sections and maximums are 300 weight sections. If convenience as a masterbatch which can be diluted to arbitrary concentration may be lost when it is less than one weight section, and 500 weight sections are exceeded, The dispersibility of the masterbatch itself and the dispersibility of a

sheet silicate at the time of diluting to predetermined loadings especially with thermoplastics and/or thermosetting resin may worsen.

[0103]A resin composition (A) which blended a sheet silicate with thermoplastics and/or thermosetting resin in the describing [above] masterbatch method and a (masterbatch), Even if a resin composition (B) which consists of thermoplastics and/or thermosetting resin which are used when diluting a masterbatch and considering it as predetermined sheet silicate concentration is a presentation which is different even if it is the same presentation, it is not cared about. Polyamide system resin with easy distribution of a sheet silicate as the above-mentioned resin composition (A), It is preferred to contain at least one sort of resin chosen from a group which consists of polyphenylene ether system resin, polyether sulphone system resin, and polyester resin, and it is cheap as the above-mentioned resin composition (B), And it is preferred to contain epoxy system resin which is excellent in an electrical property and a high temperature physical property. A charge of insulating-substrate material which it comes to produce by this masterbatch method is also one of this inventions.

[0104]In using thermoplastics as resin, For example, by kneading a monomer and the above-mentioned sheet silicate which constitute thermoplastics using a sheet silicate containing a polymerization catalyst (polymerization initiator) like transition metal complexes, and polymerizing the above-mentioned monomer, A method of a polymerization of thermoplastics and manufacture of a charge of insulating-substrate material being simultaneously put in block, and performing them may be taken.

[0105]In using thermosetting resin as resin, For example, by kneading resin raw materials and the above-mentioned sheet silicate which constitute thermosetting resin using a sheet silicate containing a hardening agent (cross linking agent) like amines, and stiffening the above-mentioned resin raw materials (bridge construction), A method of hardening (bridge construction) of thermosetting resin and manufacture of a charge of insulating-substrate material being simultaneously put in block, and performing them may be taken.

[0106]A method etc. which it is not limited especially as a method of kneading a mixture in a manufacturing method of a charge of insulating-substrate material of this invention by the above-mentioned direct kneading method, the masterbatch method, etc., for example, are kneaded using kneading machines, such as an extrusion machine, 2 rolls, and a Banbury mixer, are mentioned.

[0107]In this way, a charge of insulating-substrate material of this invention obtained, In a burning test based on ASTM E 1354, it is preferred that yield stress at the time of compressing combustion residue burned by heating for 30 minutes under radiation heating conditions of 50 kW/m^2 by speed 0.1 cm/s is 4.9 or more kPa. 4. When it is less than 9 kPa, collapse of combustion residue takes place easily by minute power, and fire retardancy may become insufficient. That is, in order for insulating-substrate material of this invention and a sintered compact of a laminate sheet to fully reveal a function as a fire-resistant tunic, it is desirable till a burn out that a sintered compact holds the shape. They are 15.0 or more kPa more preferably.

[0108]A charge of insulating-substrate material of this invention fabricates, and is used suitably to consider it as an insulating substrate or consider it as a varnish for being impregnated and coating by dissolving in a suitable solvent etc. Although used suitably for a core layer of a laminate sheet, a printed circuit board, and a multilayer substrate, a buildup layer, copper foil with resin, copper clad laminate, a polyimide film, a film for TAB, prepreg used for these, etc., a use of a charge of insulating-substrate material of this invention is not limited to these.

[0109]It is not limited especially as a forming process of a charge of insulating-substrate material of this invention. For example, a method of fabricating to film state using extrusion, a T die, a circular die, etc., after carrying out melt kneading with an extrusion machine (extrusion method); After dissolving or distributing solvents, such as an organic solvent, How to cast and fabricate to film state (casting molding method); in a varnish dissolved, or distributed and obtained to solvents, such as an organic solvent, Cross state which consists of inorganic materials and organic polymer, such

as glass, a method (dipping molding method) of carrying out dipping of the nonwoven fabric state substrate, and fabricating it to film state, etc. are mentioned. Especially, in order to attain slimming down of a multilayer substrate, an extrusion method and a casting molding method are preferred. It is not limited especially as a substrate used in the above-mentioned dipping molding method, but glass fabrics, an aramid fiber, poly para-phenylene benzoazol textiles, etc. are mentioned.

[0110] Since a charge of insulating-substrate material of this invention contains thermoplastics and/or thermosetting resin, and a sheet silicate, it has outstanding dynamic physical properties and transparency. From dynamic physical properties which were excellent even if not blended so much like the usual inorganic bulking agent being acquired, it can be considered as a thin insulating substrate and a sheet silicate can be dealt with densification of a multilayer printed board, and slimming down. Improvement in dimensional stability based on the nucleating agent effect by a sheet silicate in the case of heat-resistant improvement, reduction of the heat ray rate of expansion, and crystal formation based on a rise of a glass transition point temperature according [a charge of insulating-substrate material of this invention] to a restraint of a chain and heat-resistant deformation temperature, etc. are achieved. A charge of insulating-substrate material of this invention has the operation which prevents a fall of expansion same size method stability accompanying water absorption, moisture absorption, and it by addition of a sheet silicate.

[0111] A sintered compact according [a charge of insulating-substrate material of this invention] to a sheet silicate the time of combustion is formed, and shape of combustion residue is held. Thereby, shape collapse does not take place but after combustion can prevent the spread of a fire. Therefore, a charge of insulating-substrate material of this invention reveals outstanding fire retardancy. It is compatible in high dynamic physical properties and high fire retardancy by combining with non halogen fire retardant, such as metal hydroxide and a melamine derivative, also considering environment.

[0112]

[Example] Although an example is hung up over below and this invention is explained to it in more detail, this invention is not limited only to these examples.

[0113] (Example 1) the inside of a small extrusion machine (the Japan Steel Works, Ltd. make, TEX30) -- as thermoplastics -- modified-polyphenylene-ether system resin (the Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make.) xyron (PKL) X9102 92.3 weight section and the swelling fluoride mica (the CO-OP CHEMICAL CO., LTD. make.) to which organicity-ized processing was performed by distearyl dimethyl quaternary ammonium salt as a sheet silicate The charge of insulating-substrate material was obtained by feeding SOMASHIFU MAE-100 7.7 weight section, carrying out melt kneading with the preset temperature of 280 **, extruding to strand shape, and pelletizing the extruded strand by a pelletizer. Subsequently, the pellet of the obtained charge of insulating-substrate material was pressed and rolled with the heat pressing which carried out temperature control each to 280 ** of upper and lower sides, and 2 mm in thickness and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced.

[0114] (Example 2) The pellet of the charge of insulating-substrate material, 2 mm in thickness, and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced like Example 1 except having blended magnesium hydroxide (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. make, Kuisma 5J) 20 weight section as fire retardant further.

[0115] (Example 3) as thermoplastics -- alicyclic hydrocarbon system resin (norbornene system resin.) the Nippon Zeon Co., Ltd. make, 1600RZEONOA 70 weight section, and the swelling fluoride mica (the CO-OP CHEMICAL CO., LTD. make.) to which organicity-ized processing was performed by distearyl dimethyl quaternary ammonium salt as a sheet silicate Stirring mixing was supplied and carried out and SOMASHIFU MAE-100 20 weight section was dissolved so that resin concentration might be 30 % of the weight into cyclohexane (the Wako Pure Chemical Industries, Ltd. make, best). Synthetic silica (MITSUBISHI MATERIALS CORP. make, erucyl (spherical article)) 85 weight section and triallyl trimellitate ester (Sankyo Co., Ltd. make, TRIAM705) 30 weight section were supplied in

this solution, and the solution which carried out stirring mixing was obtained, and also the charge of insulating-substrate material was obtained by making it dry and removing a solvent. Subsequently, the obtained charge of insulating-substrate material was pressed and rolled with the heat pressing which carried out temperature control each to 280 ** of upper and lower sides, and 2 mm in thickness and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced.

[0116](Example 4) In a small extrusion machine (the Japan Steel Works, Ltd. make, TEX30), as thermoplastics, polyetherimide resin 92.3 weight section, the swelling fluoride mica (the CO-OP CHEMICAL CO., LTD. make.) to which organicity-ized processing was performed by distearyl dimethyl quarternary ammonium salt as a sheet silicate as SOMASHIFU MAE-100 7.7 weight section and fire retardant -- magnesium hydroxide (the Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. make.) The pellet of the charge of insulating-substrate material was obtained by feeding and carrying out melt kneading of the Kuisma 5J20 weight section, extruding to strand shape, and pelletizing the extruded strand by a pelletizer. Subsequently, the pellet of the obtained charge of insulating-substrate material was pressed and rolled with the heat pressing which carried out temperature control each to 350 ** of upper and lower sides, and 2 mm in thickness and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced.

[0117](Example 5) bisphenol F type epoxy resin (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make.) Epiclon 830LVP57.7 weight section and BT resin (the Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make.) 2100BBT15.7 weight section, neopentyl-glycol-diglycidyl-ether 15.7 weight section, as a coupling agent -- gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane (the Nippon Unicar make.) A-187) 2.1 weight sections, epoxy resin composition 92.3 weight section which consists of acetylacetone iron (made by Nihon Kagaku Sangyo Co., Ltd.) 1.1 weight section as a curing catalyst, the swelling fluoride mica (the CO-OP CHEMICAL CO., LTD. make.) to which organicity-ized processing was performed by distearyl dimethyl quarternary ammonium salt as a sheet silicate After kneading magnesium hydroxide (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. make, Kuisma 5J) 20 weight section with a stirring **** machine as SOMASHIFU MAE-100 7.7 weight section and fire retardant for 1 hour, it defoamed and the liquefied insulating resin composition was obtained. Subsequently, after heating the obtained liquefied insulating resin composition at 110 ** for 3 hours, by heating for 3 hours and making it harden at 160 **, the charge of insulating-substrate material was obtained and 2 mm in thickness and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced.

[0118](Examples 6-11) In a small extrusion machine (the Japan Steel Works, Ltd. make, TEX30), Solid-epoxy-resin (oil recovery shell epoxy company make, Epicoat 1007) 90 weight section, the natural montmorillonite (the Hojun Yoko Co., Ltd. make.) to which organicity-ized processing was performed by distearyl dimethyl quarternary ammonium salt as a sheet silicate as New S-Ben D10 weight section and fire retardant -- magnesium hydroxide (the Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. make.) Kuisma 5J0.1, 5, 10, 70 and 80, and 100 weight sections were fed, melt kneading was carried out at 100 **, it extruded to strand shape, and the extruded strand was pelletized by the pelletizer.

[0119]dissolving this pellet in methyl ethyl ketone -- as a hardening agent -- dicyandiamide (made in vite eye Japan.) CG-1200 was defoamed after fully agitating three weight sections and a curing catalyst (made in Shikoku Chemicals, cure ZORU 2E4HZ) to solid epoxy content 90 weight section to solid epoxy content 90 weight section in addition to the solution of 3 ******, and the insulating resin composition solution was produced. Subsequently, where the obtained insulating resin composition solution is applied on the sheet of the state or polyethylene terephthalate put into the mold, after removing a solvent, It heated at 110 ** for 3 hours, and also heat for 3 hours, it was made to harden at 160 **, the charge of insulating-substrate material was obtained, and 2 mm in thickness and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced.

[0120](Examples 12-17) In a small extrusion machine (the Japan Steel Works, Ltd. make, TEX30), Solid-epoxy-resin (oil recovery shell epoxy company make, Epicoat 1007) 90 weight section, as a rubber composition -- epoxy denaturation butadiene rubber (the Nagase Chemtex Corp. make.) as DENAREKKUSU R-45EPT10 weight section and fire retardant -- magnesium hydroxide (the Kyowa

Chemical Industry Co., Ltd. make.) The synthetic mica (the CO-OP CHEMICAL CO., LTD. make, ME-100) 0.1, 1, 5, 20 and 50, and 100 weight sections were fed as Kuisma 5J30 weight section and a sheet silicate, melt kneading was carried out at 100 **, it extruded to strand shape, and the extruded strand was pelletized by the pelletizer.

[0121]dissolving this pellet in methyl ethyl ketone -- as a hardening agent -- dicyandiamide (made in vite eye Japan.) CG-1200 was defoamed after fully agitating three weight sections and a curing catalyst (made in Shikoku Chemicals, cure ZORU 2E4HZ) to solid epoxy content 90 weight section to solid epoxy content 90 weight section in addition to the solution of 3 ******, and the insulating resin composition solution was produced. Subsequently, where the obtained insulating resin composition solution is applied on the sheet of the state or polyethylene terephthalate put into the mold, after removing a solvent, It heated at 110 ** for 3 hours, and also heat for 3 hours, it was made to harden at 160 **, the charge of insulating-substrate material was obtained, and 2 mm in thickness and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced.

[0122](Example 18) the inside of a small extrusion machine (the Japan Steel Works, Ltd. make, TEX30) -- as thermoplastics -- polyphenylene ether resin (the Asahi Chemical Co., Ltd. make.) as xyron X9102 40 weight section and a rubber composition -- epoxy denaturation butadiene rubber (the Nagase Chemtex Corp. make.) the synthetic mica (the CO-OP CHEMICAL CO., LTD. make.) to which organicity--ized processing was performed by distearyl dimethyl quaternary ammonium salt as DENAREKKUSU R-45EPT10 weight section and a sheet silicate Melamine derivative melamine cyanurate (made by Nissan chemicals company) 50 weight section was fed as SOMASHIFU MAE-100 10 weight section and fire retardant, melt kneading was carried out at 280 **, it extruded to strand shape, and the extruded strand was pelletized by the pelletizer.

[0123]dissolving this pellet in toluene -- this solution -- a liquefied bisphenol A type epoxy resin (the Dow Chemical Japan make.) D. E.R.331L is added so that it may become 60 weight sections to polyphenylene-ether-resin 40 weight section, furthermore -- as a hardening agent -- dicyandiamide (made in vite eye Japan.) CG-1200 was defoamed after fully agitating the amount part of duplexs, and a curing catalyst (made in Shikoku Chemicals, cure ZORU 2E4HZ) to solid epoxy content 60 weight section to solid epoxy content 60 weight section in addition to the solution of the amount part ** of duplexs, and the insulating resin composition solution was produced. Subsequently, where the obtained insulating resin composition solution is applied on the sheet of the state or polyethylene terephthalate put into the mold, after removing a solvent, It heated at 110 ** for 3 hours, and also heat for 3 hours, it was made to harden at 160 **, the charge of insulating-substrate material was obtained, and 2 mm in thickness and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced.

[0124](Example 19) the inside of a small extrusion machine (the Japan Steel Works, Ltd. make, TEX30) -- as thermoplastics -- 6-Nylon (the Toyobo product company make.) T-850) as 30 weight sections and a sheet silicate -- natural montmorillonite (the Hojun Yoko Co., Ltd. make.) Magnesium hydroxide (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. make, Kuisma 5J) 40 weight section was fed as Bengel A10 weight section and fire retardant, melt kneading was carried out at 250 **, it extruded to strand shape, and the extruded strand was pelletized by the pelletizer.

[0125]dissolving this pellet in o-chlorophenol -- this solution -- a liquefied bisphenol A type epoxy resin (the Dow Chemical Japan make.) D. E.R.331L is added so that it may become 70 weight sections to 6-Nylon 30 weight section, furthermore -- as a hardening agent -- dicyandiamide (made in vite eye Japan.) CG-1200 was defoamed after fully agitating 2.3 weight sections and a curing catalyst (made in Shikoku Chemicals, cure ZORU 2E4HZ) to solid epoxy content 90 weight section to solid epoxy content 70 weight section in addition to the solution of 2.3 ******, and the insulating resin composition solution was produced. Subsequently, where the obtained insulating resin composition solution is applied on the sheet of the state or polyethylene terephthalate put into the mold, after removing a solvent, It heated at 110 ** for 3 hours, and also heat for 3 hours, it was made to harden at 160 **, the charge of insulating-substrate material was obtained, and 2 mm in

thickness and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced.

[0126](Example 20) the inside of a small extrusion machine (the Japan Steel Works, Ltd. make, TEX30) -- as thermoplastics -- polyether ether ketone resin (the product made by Victrex.) 450G2 90 weight section and the natural montmorillonite (the Hojun Yoko Co., Ltd. make.) to which organicity-ized processing was performed by distearyl dimethyl quaternary ammonium salt as a sheet silicate Melamine derivative melamine cyanurate (made by Nissan chemicals company) 10 weight section is fed as New S-Ben D10 weight section and fire retardant, The pellet of the charge of insulating-substrate material was obtained by carrying out melt kneading at 370 **, extruding to strand shape, and pelletizing the extruded strand by a pelletizer. Subsequently, the pellet of the obtained charge of insulating-substrate material was pressed and rolled with the heat pressing which carried out temperature control each to 370 ** of upper and lower sides, and 2 mm in thickness and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced.

[0127](Example 21) To thermosetting polyimide resin (I. S.T company make, SKYBOND703) 90 weight section. Synthetic mica (CO-OP CHEMICAL CO., LTD. make, SOMASHIFU MAE-100) 10 weight section to which organicity-ized processing was performed was added and agitated by distearyl dimethyl quaternary ammonium salt as a sheet silicate, and the varnish was obtained. Subsequently, the sheet produced by applying the obtained varnish on the film of polyethylene terephthalate was heated at 120 ** for 60 hours, and the 100-micrometer-thick sheet and the tabular Plastic solid with a thickness of 2 mm which laminated it were produced.

[0128](Comparative example 1) Instead of swelling fluoride mica (CO-OP CHEMICAL CO., LTD. make, SOMASHIFU MAE-100) 7.7 weight section, it is made to be the same as that of Example 1 except having used calcium carbonate 7.7 weight section with a mean particle diameter of 50 micrometers, The charge of insulating-substrate material, 2 mm in thickness, and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced.

[0129](Comparative example 2) The charge of insulating-substrate material, 2 mm in thickness, and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced like Example 2 except not having blended swelling fluoride mica (the CO-OP CHEMICAL CO., LTD. make, SOMASHIFU MAE-100).

[0130](Comparative example 3) The charge of insulating-substrate material, 2 mm in thickness, and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced like Example 3 except not having blended swelling fluoride mica (the CO-OP CHEMICAL CO., LTD. make, SOMASHIFU MAE-100).

[0131](Comparative example 4) The charge of insulating-substrate material, 2 mm in thickness, and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced like Example 4 except not having blended swelling fluoride mica (the CO-OP CHEMICAL CO., LTD. make, SOMASHIFU MAE-100).

[0132](Comparative example 5) The charge of insulating-substrate material, 2 mm in thickness, and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced like Example 5 except not having blended swelling fluoride mica (the CO-OP CHEMICAL CO., LTD. make, SOMASHIFU MAE-100).

[0133](Comparative example 6) The addition of magnesium hydroxide was made into 0.05 weight sections, and the charge of insulating-substrate material, 2 mm in thickness, and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced like Examples 6-11 except having made the addition of natural montmorillonite into 0.05 weight sections.

[0134](Comparative example 7) The charge of insulating-substrate material, 2 mm in thickness, and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced like Examples 6-11 except having made the addition of magnesium hydroxide into 120 weight sections.

[0135](Comparative example 8) The charge of insulating-substrate material, 2 mm in thickness, and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced like Examples 12-17 except having made the addition of synthetic mica into 0.05 weight sections.

[0136](Comparative example 9) The charge of insulating-substrate material, 2 mm in thickness, and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced like Examples 12-17 except having made the addition of synthetic mica into 130 weight sections.

[0137](Comparative example 10) The addition of the melamine derivative was made into 0.05 weight

sections, and the charge of insulating-substrate material, 2 mm in thickness, and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced like Example 18 except having made the addition of synthetic mica into 0.05 weight sections.

[0138](Comparative example 11) The charge of insulating-substrate material, 2 mm in thickness, and a 100-micrometer tabular Plastic solid were produced like Example 18 except having made the addition of the melamine derivative into 120 weight sections.

[0139]The following methods estimated the performance (the average interlaminar distance of a sheet silicate and the sheet silicate currently distributed to five or less layers are shape retentivity and the tunic intensity of combustion residue comparatively at the time of beer processability and combustion) of the tabular Plastic solid acquired by the <evaluation> examples 1-21 and the comparative examples 1-11. The result was shown in Table 1 - 6.

[0140](1) The average interlaminar distance X diffraction measuring device (the Rigaku make, RINT1100) of a sheet silicate is used, 2 theta of the diffraction peak obtained from diffraction of the lamination side of the sheet silicate in a 2-mm-thick tabular Plastic solid was measured, and d obtained by the diffraction type of the black of a following formula (4) by computing the spacing (001) (d) of a sheet silicate was made into average interlaminar distance (nm).

$$\lambda = 2ds\sin\theta \quad (4)$$

λ is 1.54 among a formula, d expresses the spacing of a sheet silicate and theta expresses an angle of diffraction.

[0141](2) It observes by 50,000 to 100,000 times using the rate transmission electron microscope of the sheet silicate currently distributed to five or less layers, The number of layers (Y) of the sheet silicate currently distributed by five or less layers in number of total layers (X) of the lamination aggregate of a sheet silicate observable in a definite area was measured, and the rate (%) of the sheet silicate currently distributed to five or less layers with the following formula (3) was computed.

The sheet silicate currently distributed to five or less layers is (%) = $(Y/X) \times 100$ (3) comparatively.

[0142](3) Microbia were made to form in a 100-micrometer-thick tabular Plastic solid using a beer processability high peak short pulse oscillation type carbon-dioxide-laser processing machine (the Mitsubishi Electric Corp. make, ML605GTX-5100U). Subsequently, using the scanning electron microscope (SEM), the above-mentioned beer surface was observed and the following judging standard estimated beer processability.

O : there was little generating of carbide and the difference of beer shape or a beer opening diameter was small.

x: There was much generating of carbide and the difference of beer shape or a beer opening diameter was large.

[0143](4) Based on inflammability test method" of a shape retentivity ASTM E 1354"building material, the heat ray of 50 kW/m^2 was glared and burned with the corn calorimeter to the tabular Plastic solid with a thickness of 2 mm judged to 100 mm x 100 mm at the time of combustion. At this time, change of the shape of the tabular Plastic solid before and behind combustion was observed visually, and the following judging standard estimated shape retentivity at the time of combustion.

O : the shape change was very small.

x: The shape change was intense.

[0144](5) Based on the inflammability test method of the tunic intensity ASTM E 1354"building material of the maximum heat release rate and combustion residue", the heat ray of 50 kW/m^2 was glared and burned with the corn calorimeter to the tabular Plastic solid with a thickness of 2 mm judged to 100 mm x 100 mm. The maximum heat release rate at this time (kW/m^2) was measured. Using the intensity measurement device, combustion residue was compressed by speed 0.1 cm/s, and the tunic intensity (kPa) of combustion residue was measured.

[0145]

[Table 1]

樹脂組成 (重量部)	樹脂	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5	
		変性PPE 樹脂	92. 3	変性PPE 樹脂	92. 3	脂環式炭化 水素樹脂	70	ポリエーテ ルイミド樹 脂	92. 3	ビスフェノールF型 エポキシ樹脂	55
										BTレジン	15
	層状珪酸塩	膨潤性フッ 素マイカ	7. 7	膨潤性フッ 素マイカ	7. 7	膨潤性フッ 素マイカ	20	膨潤性フッ 素マイカ	7. 7	膨潤性フッ素 マイカ	7. 7
	難燃剤	—	—	水酸化マグ ネシウム	20	—	—	水酸化マグ ネシウム	20	水酸化 マグネシウム	20
	その他	—	—	—	—	合成シリカ	85	—	—	マーグリットキシプロビ ルトリメキシラン	2
評価	平均層間距離(nm)	3. 5<	3. 5<	3. 5<	3. 5<	3. 5<	3. 5<	3. 5<	3. 5<	3. 5<	3. 5<
	5層以下に分散している 層状珪酸塩の割合(%)	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<
	ピア加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	燃焼時形状保持性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	最大発熱速度(kW/m ²)	500	350	300	300	300	300	300	300	300	300
	燃焼残さの被膜強度(kPa)	5	20	6	8	8	8	8	8	8	8

[0146]

[Table 2]

樹脂組成 (重量部)	樹脂	実施例6		実施例7		実施例8		実施例9		実施例10		実施例11	
		固形エポキ シ樹脂	90										
		モンモリロ ナイト	10										
	層状珪酸塩	水酸化マグ ネシウム	0. 1	水酸化マグ ネシウム	5	水酸化マグ ネシウム	10	水酸化マグ ネシウム	70	水酸化マグ ネシウム	80	水酸化マグ ネシウム	100
	難燃剤	硬化剤	3										
	その他	触媒	3										
評価	平均層間距離(nm)	3. 5<	3. 5<	3. 5<	3. 5<	3. 5<	3. 5<	3. 5<	3. 5<	3. 5<	3. 5<	3. 5<	3. 5<
	5層以下に分散している 層状珪酸塩の割合(%)	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<
	ピア加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	燃焼時形状保持性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	最大発熱速度(kW/m ²)	500	450	410	390	380	360	380	360	380	360	380	360
	燃焼残さの被膜強度(kPa)	7	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9

[0147]

[Table 3]

		実施例12		実施例13		実施例14		実施例15		実施例16		実施例17	
樹脂組成 (重量部)	樹脂	固形エポキシ樹脂	90										
		エポキシ変性 ブタジエンゴム	10										
	層状珪酸塩	合成マイカ	0.1	合成マイカ	1	合成マイカ	5	合成マイカ	20	合成マイカ	50	合成マイカ	100
	難燃剤	水酸化マグネシウム	30										
		硬化剤	3										
	その他	触媒	3										
		平均層間距離(nm)	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<
評価	5層以下に分散している層状珪酸塩の割合(%)	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<
	ピア加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	燃焼時形状保持性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	最大発熱速度(kW/m ²)	500	480	450	400	380	370						
	燃焼残さの被膜強度(kPa)	6	7	5	7	14	23						

[0148]

[Table 4]

		実施例18		実施例19		実施例20		実施例21					
樹脂組成 (重量部)	樹脂	液状ビスフェノールA型 エポキシ樹脂	60	液状ビスフェノールA型 エポキシ樹脂	70	PEEK樹脂	90	熱硬化性ポリイミド樹脂	90				
		PPE樹脂	40	6-ナイロン樹脂	30								
		エポキシ変性 ブタジエンゴム	10										
	層状珪酸塩	合成マイカ	10	モンモリロナイト	10	モンモリロナイト	10	合成マイカ	10				
	難燃剤	メラミン誘導体	50	水酸化マグネシウム	40	メラミン誘導体	10	—	—				
	その他	硬化剤	2	硬化剤	2.3	—	—	—	—				
		触媒	2	触媒	2.3								
評価	平均層間距離(nm)	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<				
	5層以下に分散している層状珪酸塩の割合(%)	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<				
	ピア加工性	○	○	○	○	○	○	○	○				
	燃焼時形状保持性	○	○	○	○	○	○	○	○				
	最大発熱速度(kW/m ²)	410	400	320	300								
	燃焼残さの被膜強度(kPa)	9	8	10	10								

[0149]

[Table 5]

		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5	
樹脂組成 (重量部)	樹脂	変性PPE 樹脂	92.3	変性PPE 樹脂	92.3	脂環式炭化 水素樹脂	70	ポリエーテ ルイミド樹 脂	92.3	ビスフェノールF型 エボキシ樹脂	55
	層状珪酸塩	—	—	—	—	—	—	—	—	BTレジン	15
	難燃剤	—	—	水酸化マグ ネシウム	20	水酸化マグ ネシウム	20	水酸化マグ ネシウム	20	水酸化 マグネシウム	20
	その他	炭酸カルシ ウム	7.7	—	—	合成シリカ	85	—	—	アクリルシキシプロピ ルトリメチシラン	2
						TRIAM	30			アセチルアセトン鉄	1
	平均層間距離(nm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5層以下に分散している 層状珪酸塩の割合(%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ピア加工性	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○
	燃焼時形状保持性	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	最大発熱速度(kW/m ²)	650	500	400	400	400	400	400	400	400	400
	燃焼残さの被膜強度(kPa)	1	被膜形成せず	1未満	1未満	1	1	1	1	1	1

[0150]

[Table 6]

		比較例6		比較例7		比較例8		比較例9		比較例10		比較例11	
樹脂組成 (重量部)	樹脂	固形エボキ シ樹脂	90	固形エボキ シ樹脂	90	固形エボキ シ樹脂	90	固形エボキ シ樹脂	90	液状ビズフェ ノールA型エ ボキシ樹脂	60	液状ビズフェ ノールA型エ ボキシ樹脂	60
	層状珪酸塩	モンモリロ ナイト	0.05	モンモリロ ナイト	10	合成マイカ	0.05	合成マイカ	130	PPE樹脂	40	PPE樹脂	40
	難燃剤	水酸化マグ ネシウム	0.05	水酸化マグ ネシウム	120	水酸化マグ ネシウム	30	水酸化マグ ネシウム	30	エボキシ変性 アクリルエボキシ樹脂	10	エボキシ変性 アクリルエボキシ樹脂	10
	その他	硬化剤	2	硬化剤	2	硬化剤	2	硬化剤	2	硬化剤	2	硬化剤	2
		触媒	1	触媒	1	触媒	1	触媒	1	触媒	2	触媒	2
	平均層間距離(nm)	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	—	—	—	—
	5層以下に分散している 層状珪酸塩の割合(%)	10<	10<	10<	10<	4	4	10<	10<	10<	10<	10<	10<
	ピア加工性	○	×	×	×	×	×	○	○	○	×	×	×
	燃焼時形状保持性	×	○	×	○	○	○	×	×	×	×	×	×
	最大発熱速度(kW/m ²)	850	350	620	350	350	350	810	810	810	810	810	810
	燃焼残さの被膜強度(kPa)	1未満	8	1	23	23	23	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満

[0151] In the tabular Plastic solid produced from the table using the charge of insulating-substrate material obtained in Examples 1-21, since the average interlaminar distance of the sheet silicate was all not less than 3 nm and the percentage of the sheet silicate currently distributed to five or less layers was not less than 10%, it excelled in shape retentivity and beer processability at the time of combustion. Since it was easy to form the sintered compact which can serve as a fire-resistant tunic, the maximum heat release rate was slow and the tunic intensity of combustion residue was also 4.9 or more kPa.

[0152] On the other hand, since calcium carbonate was not distributing in layers in the tabular Plastic solid which consists of a charge of insulating-substrate material obtained by the comparative example 1 which used calcium carbonate instead of swelling fluoride mica (sheet silicate), At the

time of combustion, both shape retentivity and beer processability were bad, since it was hard to form the sintered compact which can serve as a fire-resistant tunic, the maximum heat release rate was quite quick, and the tunic intensity of combustion residue was extremely low.

[0153]The tabular Plastic solid which consists of a charge of insulating-substrate material obtained by the comparative examples 2-5 which did not add a sheet silicate had many which also have bad shape retentivity and beer processability at the time of combustion, and combustion residue did not form a tunic and it was extremely low. [of the tunic intensity of combustion residue]

[0154]The tabular Plastic solid which consists of a charge of insulating-substrate material obtained by the comparative example 8 with few loadings of a sheet silicate at the time of combustion Shape retentivity, Beer processability is bad, the tunic intensity of combustion residue was also low, the percentage of the sheet silicate currently distributed to five or less layers in the tabular Plastic solid which consists of a charge of insulating-substrate material obtained by the comparative example 9 with many loadings of a sheet silicate was 4%, and beer processability was bad.

[0155]The tabular Plastic solid which consists of a charge of insulating-substrate material obtained by the sheet silicate and the comparative examples 6 and 10 with few loadings of fire retardant had bad shape retentivity at the time of combustion, and was quick, and also was extremely low. [of the tunic intensity of combustion residue] [of the maximum heat release rate] There were problems, like the tabular Plastic solid which consists of a charge of insulating-substrate material obtained by the comparative examples 7 and 11 with many loadings of fire retardant has bad beer processability.

[0156]

[Effect of the Invention]According to this invention, it excels in dynamic physical properties, dimensional stability, heat resistance, fire retardancy, etc., The charge of insulating-substrate material which reveals the fire-resistant effect outstanding according to especially the shape retention effect at the time of combustion, a printed circuit board, a laminate sheet, copper foil with resin, copper clad laminate, a polyimide film, the film for TAB, and prepreg can be provided.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A charge of insulating–substrate material which is the material used for an insulating substrate and is characterized by containing mixture 100 weight section of thermoplastics or thermoplastics, and thermosetting resin, and 0.1 to sheet silicate 100 weight section.

[Claim 2]Polyphenylene ether system resin in which, as for thermoplastics, polyphenylene ether system resin and a functional group denaturalized, A mixture of polyphenylene ether system resin and polystyrene system resin in which polyphenylene ether system resin or a functional group denaturalized, The charge of insulating–substrate material according to claim 1 being at least one sort chosen from a group which consists of alicyclic hydrocarbon system resin, thermoplastic polyimide system resin, polyether ether ketone resin, polyether sulfone resin, polyamide imide resin, and polyester imide resin.

[Claim 3]Are the material used for an insulating substrate and Phenol resin, a urea resin, unsaturated polyester resin, Allylic resin, thermosetting polyimide resin, bismaleimide triazine resin, A charge of insulating–substrate material containing at least one sort of thermosetting resin 100 weight sections chosen from a group which consists of heat-hardened type modified–polyphenylene–ether system resin, silicone resin, and benzoxazine system resin, and 0.1 to sheet silicate 100 weight section.

[Claim 4]The charge of insulating–substrate material according to claim 1, 2, or 3 which contains 0.1 to fire retardant 100 weight section which does not contain a halogen system constituent substantially, and is characterized by things.

[Claim 5]A charge of insulating–substrate material which is the material used for an insulating substrate, contains 0.1 to sheet silicate 100 weight section, and 0.1 to fire retardant 100 weight section which does not contain a halogen system constituent substantially, and is characterized by things to epoxy–system–resin 100 weight section.

[Claim 6]A resin composition (A) containing resin 100 weight section and one to sheet silicate 500 weight section which consist of thermoplastics and/or thermosetting resin more than a kind at least, Insulating–substrate material which is a presentation which is the same as that of said resin composition (A), or is different, mixes a resin composition (B) which contains thermoplastics and/or thermosetting resin more than a kind at least, and is characterized by things.

[Claim 7]The charge of insulating–substrate material according to claim 6, wherein a resin composition (A) contains at least one sort of resin chosen from a group which consists of polyamide system resin, polyphenylene ether system resin, and polyester resin and a resin composition (B) contains epoxy system resin.

[Claim 8]The charge of insulating–substrate material according to claim 4 or 5, wherein fire retardant is metal hydroxide.

[Claim 9]The charge of insulating–substrate material according to claim 4 or 5, wherein fire retardant is a melamine derivative.

[Claim 10]The charge of insulating–substrate material according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, or 9,

wherein a sheet silicate is at least one sort chosen from montmorillonite, swelling mica, and a group that consists of hectorites.

[Claim 11]The charge of insulating–substrate material according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, or 10, wherein a sheet silicate contains with a carbon numbers of six or more alkyl ammonium ion.

[Claim 12]The charge of insulating–substrate material according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, or 11, wherein all are distributing a sheet silicate to five or less layers in part [average interlaminar distance of a field (001) measured with a wide angle X diffraction measuring method is not less than 3 nm, and].

[Claim 13]In a burning test based on ASTM E 1354, By heating for 30 minutes under radiation heating conditions of $50\text{kW}[\text{/m}]^2$. The charge of insulating–substrate material according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, or 12, wherein yield stress at the time of compressing burned combustion residue by speed 0.1 cm/s is 4.9 or more kPa.

[Claim 14]A laminate sheet which uses claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, and 12 or a charge of insulating–substrate material given in 13, and is characterized by things.

[Claim 15]A printed circuit board which uses claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, and 12 or a charge of insulating–substrate material given in 13, and is characterized by things.

[Claim 16]Copper foil with resin which uses claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, and 12 or a charge of insulating–substrate material given in 13, and is characterized by things.

[Claim 17]Copper clad laminate which uses claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, and 12 or a charge of insulating–substrate material given in 13, and is characterized by things.

[Claim 18]A polyimide film which uses claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, and 12 or a charge of insulating–substrate material given in 13, and is characterized by things.

[Claim 19]A film for TAB which uses claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, and 12 or a charge of insulating–substrate material given in 13, and is characterized by things.

[Claim 20]Prepreg which uses claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, and 12 or a charge of insulating–substrate material given in 13, and is characterized by things.

[Translation done.]